

Das cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2,6-diy-Diradikal
und
Die Thermolyse konformativ fixierter
Cyclobutene

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Peter Hörstermann
aus Essen

Bochum 1979

Das cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2,6-diy1-Diradikal

und

Die Thermolyse konformativ fixierter
Cyclobutene

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Peter Hörstermann
aus Essen

Bochum 1979



Referent: Prof. Dr. W. R. Roth
Korreferent: Prof: Dr. W. Kirmse
Tag der mündl. Prüfung: 28. Juni 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1976 bis März 1979 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit und für die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Inhaltsverzeichnis

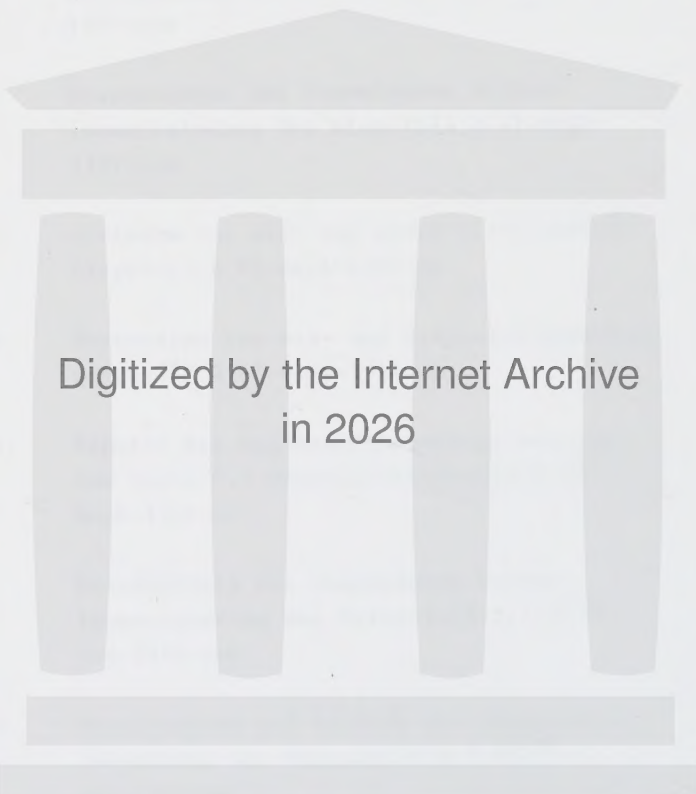
Teil I

1.	Einleitung	2
1.1.	Das Tetramethylen-Diradikal	3
1.2.	Das cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2,6-diyl-Diradikal	5
2.	Thermolyse von cis,cis-, cis,trans- und trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien	8
2.1.	Synthese der Cyclodeca-1,6-diene	8
2.2.	Gasphasenthermolyse von cis,cis- cis,trans- und trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien	19
3.	Thermolyse und Photolyse von 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0 ^{2.6}]-dodec-11-en	21
3.1.	Synthese von 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0 ^{2.6}]-dodec-11-en	23
3.2.	Gasphasenthermolyse von 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0 ^{2.6}]-dodec-11-en	46
3.3.	Gasphasenthermolyse von 6,7-Diazabicyclo[3.2.2]-non-6-en	48
3.4.	Photolyse von 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0 ^{2.6}]-dodec-11-en	50
4.	Diskussion	51

Teil II

5.	Einleitung	64
6.	Kinetik der Gasphasenthermolyse des Tricyclo[5.3.0.0 ^{2.6}]-dec-1(7)-ens	66
7.	Ringspannung des Bicyclo[3.2.0]-hept- 1(5)-ens	72
8.	Stereochemie der thermischen Valenz- isomerisierung des Bicyclo[3.2.0]-hept- 1(5)-ens	74
8.1.	Synthese von cis- und trans-6,7-Dimethyl- bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en	77
8.2.	Thermolyse von cis- und trans-6,7-Dimethyl- bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en	89
8.3.	Kinetik der Gasphasenthermolyse von cis- und trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]- hept-1(5)-en	93
9.	Stereochemie der thermischen Valenz- isomerisierung des Tricyclo[4.2.1.0 ^{2.5}]- non-2(5)-ens	99
9.1.	Hydrrierwärme und Kinetik der Gasphasen- thermolyse von Tricyclo[4.2.1.0 ^{2.5}]- non-2(5)-en	100
9.2.	Synthese von cis- und trans-3,4-Dimethyl- tricyclo[4.2.1.0 ^{2.5}]-non-2(5)-en	105
9.3.	Thermolyse von cis- und trans-3,4-Dimethyl- tricyclo[4.2.1.0 ^{2.5}]-non-2(5)-en	117
10.	Diskussion	121

11.	Zusammenfassung	128
12.	Beschreibung der Versuche	131
13.	Literaturverzeichnis	221



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0016

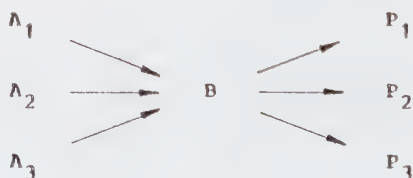
Teil I

DAS CIS-BICYCLO[5.3.0]-DECA-2,6-DIYL-DIRADIKAL

1. Einleitung

Als Intermediärprodukte bezeichnen wir definitionsgemäß Substanzen, die auf der Reaktionskoordinate zwischen Edukt und Produkt liegen und die durch eine mehr oder weniger große Energiemulde ausgezeichnet sind. Aufgrund dieser Energiemulde kann es hier grundsätzlich zu einer Reaktionsverzweigung kommen, und es ist diese Möglichkeit, durch die sie für die Interpretation chemischer Reaktionen Bedeutung gewinnen.

Im allgemeinen gehen wir von der Vorstellung aus, daß bei einer Reaktionsverzweigung die resultierende Produktverteilung nur durch die Reaktionskoordinaten der konkurrierenden Reaktionswege bestimmt wird. Wenn immer die Substrate Λ_1 , Λ_2 und Λ_3 über das gleiche Zwischenprodukt B in die Produkte P_1 , P_2 und P_3 übergehen, dann fordern wir für alle Substrate ein gleiches Produktverhältnis.



Umgekehrt wird dieser Zusammenhang oft auch zum Nachweis einer gemeinsamen Zwischenstufe benutzt, wenn ausgehend von unterschiedlichen Ausgangsverbindungen ein gleiches Produktverhältnis beobachtet wird.

Naturgemäß ist diese Beweisführung für das Vorliegen eines Intermediärproduktes dann von besonderer Bedeutung, wenn sich das Zwischenprodukt dank einer sehr niedrigen Energieschwelle einer direkten Identifizierung entzieht. In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, ob für diesen Fall die Bestimmung von Konkurrenzkonstanten ein zulässiges Kriterium für das Vorliegen einer Zwischenstufe ist.

1.1. Das Tetramethylen-Diradikal

Das bei der Thermolyse des Cyclobutans gebildete Tetramethylen-Diradikal (2) befindet sich nach quantenmechanischen Rechnungen in einer sehr flachen Energiemulde. SEGAL ¹⁾ kommt aufgrund von "ab-initio"-Berechnungen zu dem in Abb. 1 wiedergegebenen Energieprofil, nach dem die Rekombination des Diradikals zum Cyclobutan (1) eine Aktivierungsschwelle von nur 2 kcal/mol (8,4 kJ/mol) und der Zerfall in zwei Ethylenmoleküle (3) eine nur geringfügig höhere Schwelle von 3,6 kcal/mol (15 kJ/mol) besitzen sollte.

E [kcal/mol (kJ/mol)]

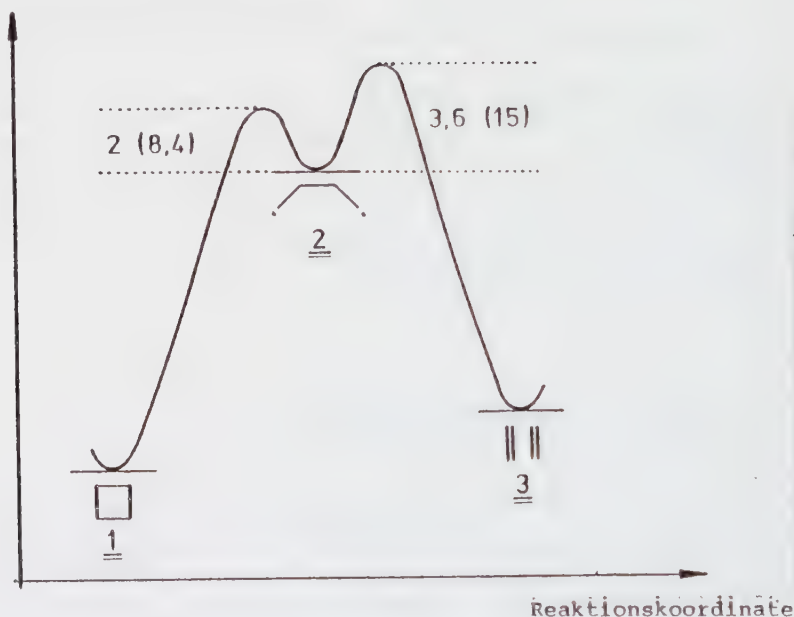


Abb. 1: Ab-initio-Energieprofil für die Spaltung von Cyclobutan.

Dieses Energieprofil konnte inzwischen experimentell untermauert werden. DOERING ²⁾ untersuchte die thermische Dimerisation von cis-dideutertem Acrylnitril und konnte als Intermediärprodukt der Reaktion ein Diradikal wahrscheinlich machen, das in einem statistisch kontrollierten Prozeß, bei dem der Ringschluß gegenüber der Rotation um einen Faktor von 1,5 bis 2 begünstigt ist, zu den beobachteten Produkten abreagiert.

Experimente von CHICKOS ³⁾, der die Thermolyse von cis- und trans-1,2-Dideuterocyclobutan untersuchte, ergaben ebenfalls,

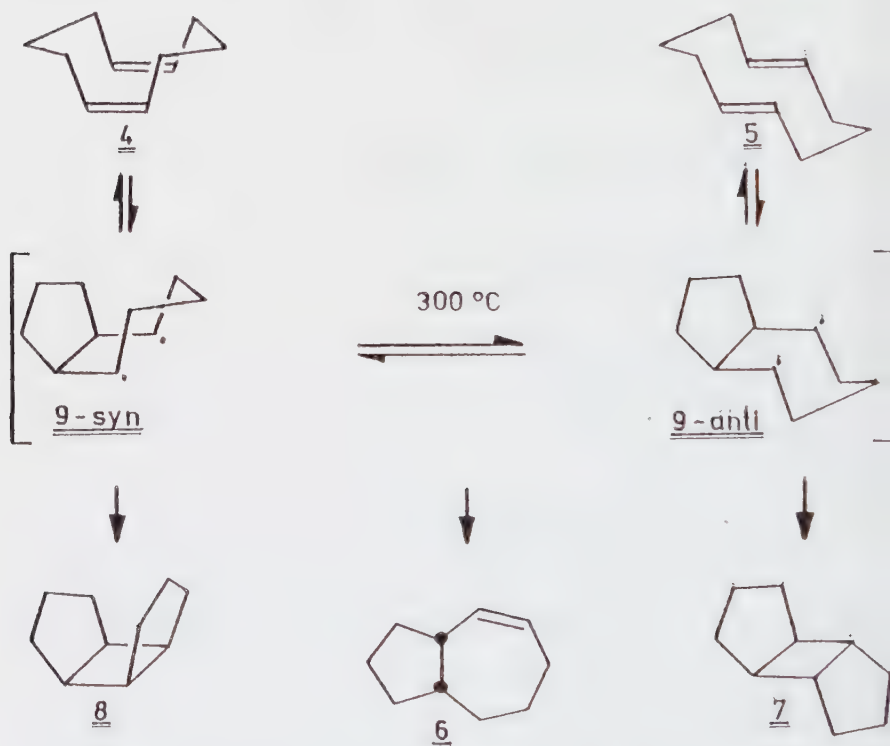
daß das intermediäre Tetramethylen-Diradikal in einer nahezu symmetrischen Energiemulde liegt und so gegen Rekombination und Fragmentierung gleichermaßen geschützt ist.

1.2. Das cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2,6-diyl-Diradikal

Ein substituiertes Tetramethylen wurde von ROTH und KÖNIG ⁴⁾ beschrieben. Die Autoren hatten gezeigt, daß sich cis,cis- (4) und trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien (5) bei Temperaturen um 300°C in ein nahezu identisches Gemisch der Isomeren 6, 7 und 8 umlagern.

Diese Beobachtung wurde als Ausdruck eines sich konformativ äquilibrierenden, intermediären cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2,6-diyl-Diradikals (9) interpretiert, das durch Wasserstoffverschiebung in den Bicyclus 6, durch Cycloaddition in die Tricyclen 7 und 8 und in Umkehrung seiner Entstehung in die Diene 4 bzw. 5 übergeht (Schema 1).

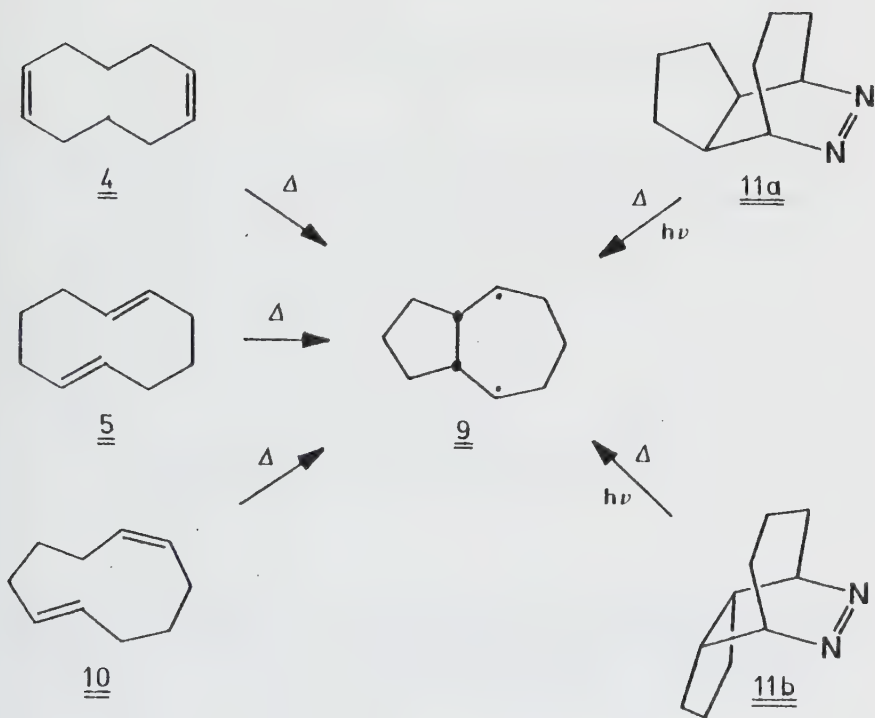
Schema 1: Reaktionsverlauf der Thermolyse von 4 und 5



Die Reaktionsverzweigung auf der Stufe des Intermediärproduktes (9) läßt dieses System geeignet erscheinen, die eingangs gestellte Frage nach der Zulässigkeit von Rückschlüssen aus der Produktverteilung auf das Vorliegen identischer Zwischenstufen zu untersuchen.

Als weitere potentielle Vorläufer des Diradikals 9 bieten sich das cis,trans-Cyclodeca-1,6-dien (10) sowie die beiden tricyclischen Diazaverbindungen 11a und 11b an (Schema 2).

Schema 2: Potentielle Vorstufen des Diradikals 9



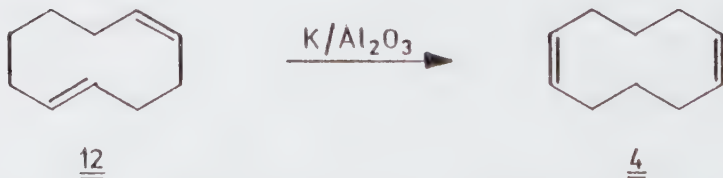
2. Thermolyse von cis,cis-, cis,trans- und trans,trans- Cyclodeca-1,6-dien

2.1. Synthese der Cyclodeca-1,6-diene

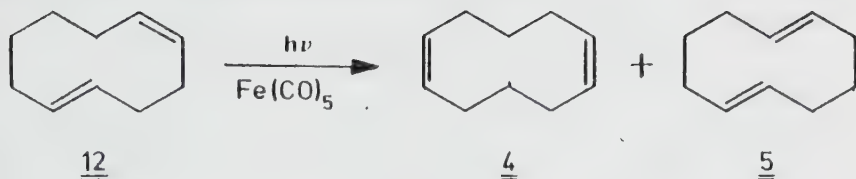
Nach HEIMBACH und WILKE ⁵⁾ ist cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien (12) durch Mischoligomerisation von Ethylen und Butadien mit Hilfe von Nickel-Katalysatoren in 80%iger Ausbeute erhältlich.



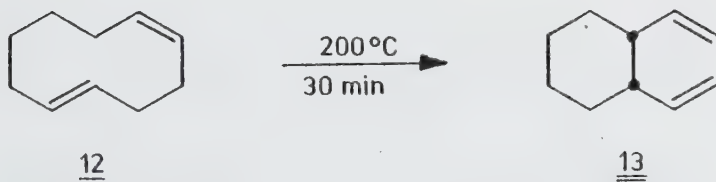
12 kann mit Kalium/Aluminiumoxid bei Raumtemperatur in 95%iger Ausbeute zu 4 isomerisiert werden ⁶⁾.



Auch Eisenpentacarbonyl eignet sich bei zusätzlicher UV-Bestrahlung als Isomerisierungskatalysator und lagert 12 in präparativ brauchbaren Ausbeuten in 4 und 5 um ⁷⁾.

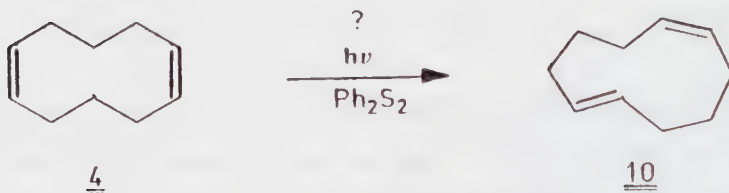


Nach dieser Methode erhielten wir die Diene 4 und 5 im Verhältnis 6 : 1. Während das cis,cis-Isomere 4 leicht durch Umkristallisation bei tiefer Temperatur isoliert und rein dargestellt werden konnte, war die Abtrennung des trans,trans-Diens 5 nur gaschromatographisch möglich. Um die GC-Trennung zu erleichtern, wurden Reste des Ausgangsmaterials 12 zuvor durch halbstündiges Erhitzen des Gemisches auf 200°C durch eine Cope-Reaktion zu cis-1,2-Divinylcyclohexan (13) umgelagert ⁸⁾.



Das isomere cis,trans-Cyclodeca-1,6-dien (10) ist bis heute unbekannt ⁹⁾. Experimente von DALE und MOUSSEBOIS ⁶⁾, die einem bei der Bestrahlung des cis,cis-Cyclodeca-1,6-diens (4) in Gegenwart von Diphenyldisulfid gaschromatographisch nachgewiesenen Produkt ohne nähere Spezifizierung die Struktur von 10

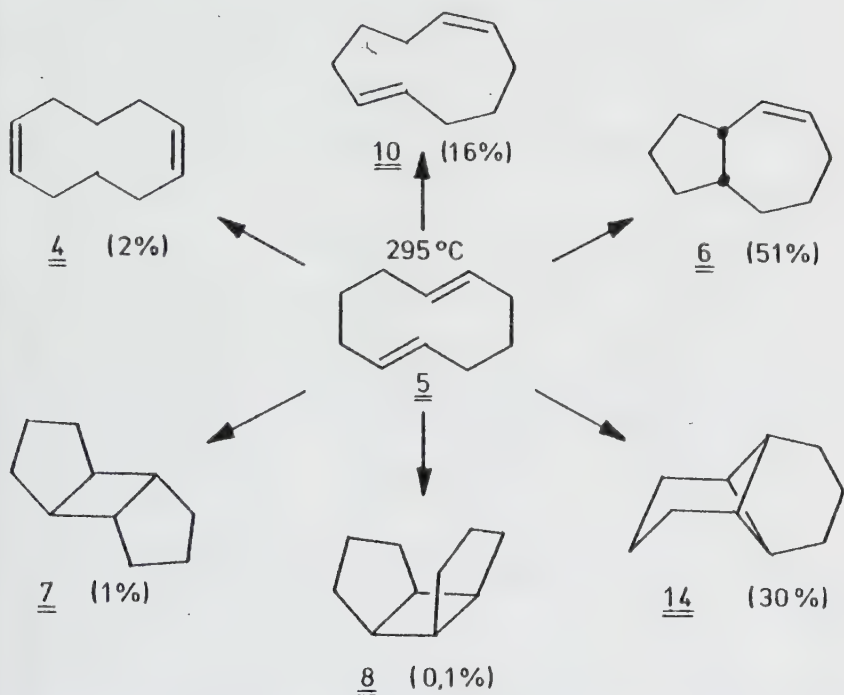
zugeschrieben hatten, konnten von anderen Autoren nicht reproduziert werden ¹⁰⁾.



Aus Modellbetrachtungen ergibt sich, daß das gesuchte cis,trans-Cyclodeca-1,6-dien (10) keine höhere Ringspannung besitzen sollte als seine Isomeren 4 und 5. Es ist daher nicht zu verstehen, warum bei der Thermolyse des trans,trans-Cyclodeca-1,6-diens (5) zwar die Bildung des cis,cis-Isomeren 4, aber kein cis,trans-Dien 10 beobachtet wurde ⁴⁾. Aus diesem Grunde hielten wir es für angebracht, mit den heute wesentlich verbesserten Trennmöglichkeiten die Produkte der Thermolyse des Diens 5 erneut auf eventuell doch entstandenes cis,trans-Dien 10 hin zu untersuchen.

Die thermische Umlagerung von 5 wurde in einer Pyrex-Ämpulle bei Temperaturen um 295°C durchgeführt. Bei der Analyse des Thermolysates ließen sich im wesentlichen 6 Produkte nachweisen (Schema 3).

Schema 3: Produkte der Thermolyse von 5 bei 295°C



4 konnte durch direkten Vergleich mit authentischem Material als cis,cis-Cyclodeca-1,6-dien identifiziert werden.

6 stimmte nach gaschromatographischer Abtrennung in seinen spektroskopischen Daten völlig mit der Substanz überein, die KÖNIG ⁴⁾ eindeutig als cis-Bicyclo[5.3.0]-dec-2-en charakterisiert hatte.

7 erwies sich als identisch mit anti-Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decan, das nach einer Vorschrift von EATON ¹¹⁾ synthetisiert wurde.

8 wurde durch Retentionszeitenvergleich auf 3 Säulen mit authentischem Material ¹²⁾ als syn-Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decan identifiziert.

Die Zuordnung von 10 als das lange gesuchte cis,trans-Cyclodeca-1,6-dien ergab sich aus seinen spektroskopischen Daten: Das Massenspektrum dieser Verbindung zeigte bei $m/e = 136$ das Molekül-Ion und erwies sich im weiteren Fragmentierungsmuster als nahezu identisch mit den entsprechenden Spektren der Isomeren 4 und 5.

Im NMR-Spektrum (Abb. 2) erkennt man bei $\delta = 1,3$ bis $\delta = 1,8$ ppm ein Multiplett für die 4 sekundären, nicht allylischen Protonen, bei $\delta = 1,8$ bis $\delta = 2,4$ ppm ein Multiplett für die 8 allylischen und bei $\delta = 5,0$ bis $\delta = 5,3$ ppm ein Multiplett für die 4 olefinischen Protonen.

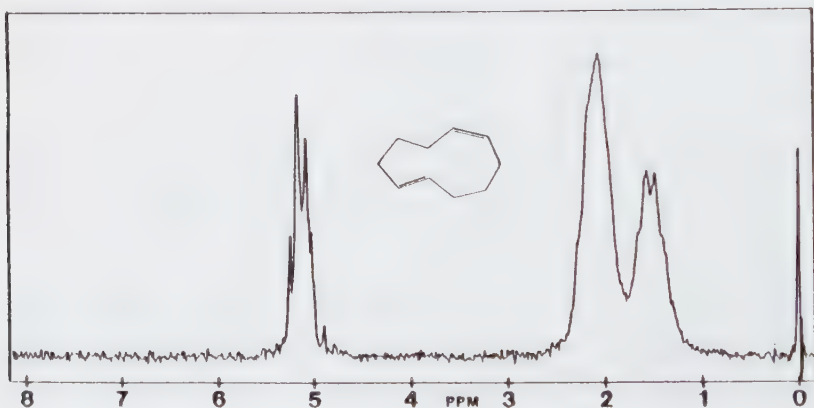


Abb. 2: 60 MHz-NMR-Spektrum von 10 (CCl_4 , TMS)

Der beste Beweis für die Strukturzuordnung ergibt sich jedoch aus dem Infrarot-Spektrum von 10 im Vergleich mit denen von 4 und 5 (Abb. 3).

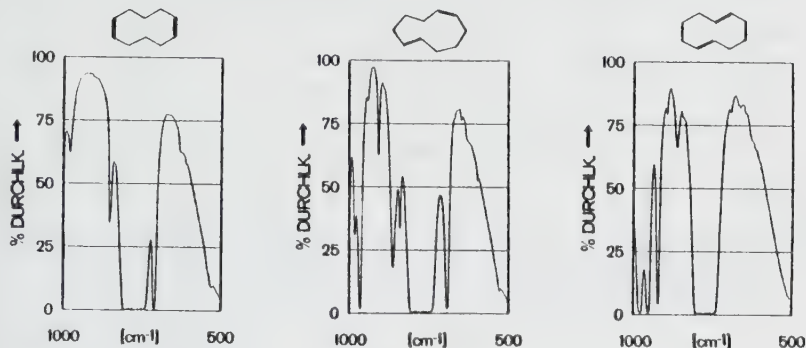


Abb. 3: Fingerprint-Bereich der IR-Spektren von 4, 5 und 10
(CCl₄, 0,1 mm)

Cis,cis-Cyclodeca-1,6-dien (4) zeigt die charakteristische C-H-"out-of-plane"-Deformationsschwingung ¹³⁾ seiner cis-disubstituierten Doppelbindungen bei $\tilde{\nu} = 710 \text{ cm}^{-1}$, während die entsprechende Schwingung im trans,trans-Dien 5 bei $\tilde{\nu} = 980 \text{ cm}^{-1}$ erscheint. 10 absorbiert sowohl bei $\tilde{\nu} = 693 \text{ cm}^{-1}$ als auch bei $\tilde{\nu} = 968 \text{ cm}^{-1}$, was das Vorliegen eines cis,trans-Diens beweist.

Ein weiterer Strukturbeweis ergibt sich aus den Ergebnissen der später beschriebenen Thermolyse von 10.

Die Zuordnung des Thermolyseproduktes 14 als Tricyclo[4.4.0.0^{2,7}]-decan basiert ebenfalls auf den spektroskopischen Eigenschaften

der Verbindung. KÖNIG ⁴⁾ hatte dieser Substanz die Struktur des syn-Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decans (8) zugeschrieben, was jedoch nach Vergleich des NMR-Spektrums von 14 mit dem inzwischen von KOCHI ¹⁴⁾ publizierten Spektrum von 8 sowie nach Retentionszeitenvergleich mit authentischem Material ¹²⁾ ausscheidet.

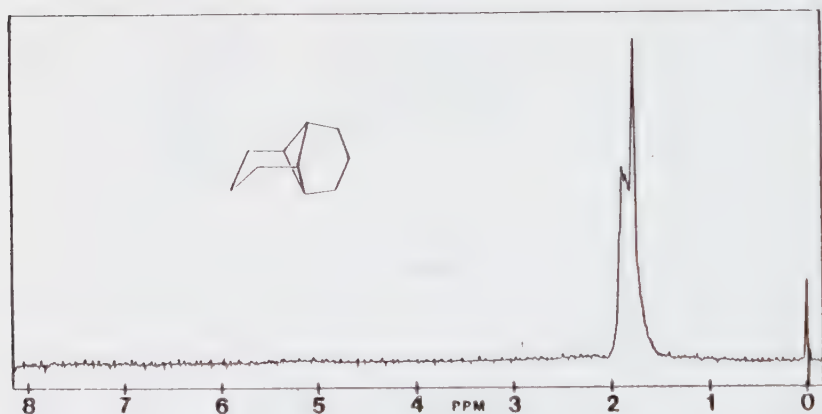


Abb. 4: 60 MHz-NMR-Spektrum von 14 (CCl₄, TMS)

Die sehr einfachen NMR- (Abb. 4) und IR-Spektren (Abb. 5) stehen mit der hochsymmetrischen Struktur des Tricyclodecans 14 im Einklang.

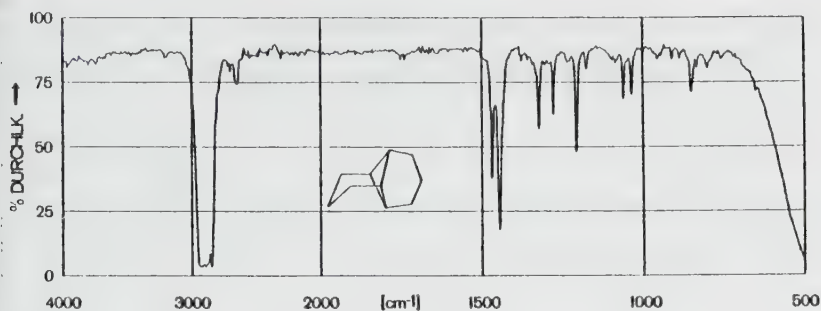


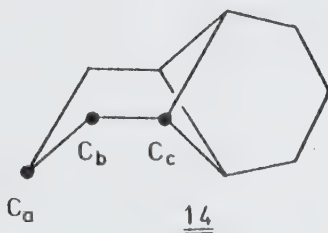
Abb. 5: IR-Spektrum von 14 (Film, 0,025 mm)

Das Massenspektrum von 14 zeigt bei $m/e = 136$ als recht stabiles Ion (rel. Intensität: 80 %) das Molekül-Ion des Kohlenwasserstoffes.

Als besonders wertvoll für die Strukturaufklärung von 14 erwies sich das ^{13}C -NMR-Spektrum, welches nur 3 Signale ergab (Tabelle 1).

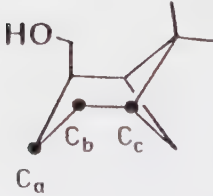
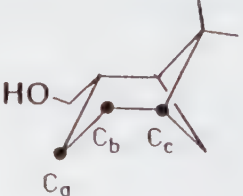
Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Signale von 14 (CDCl_3 , TMS)

chem. Verschiebung [ppm]	Zuordnung
16,76 (t)	C_a
29,34 (t)	C_b
41,94 (d)	C_c



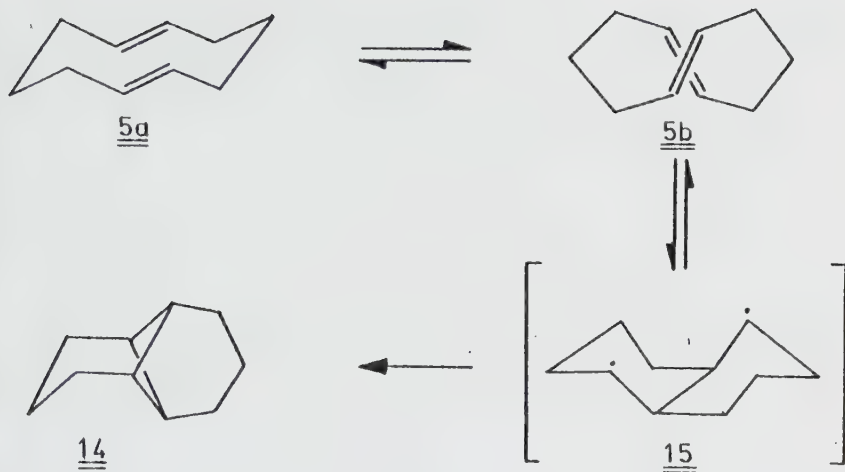
Die chemischen Verschiebungen stimmen gut mit denen einiger Bicyclo[3.1.1]-heptan-Derivate überein ¹⁵⁾, die ähnliche Strukturmerkmale wie 14 besitzen (Tabelle 2).

Tabelle 2: ¹³C-NMR-Signale zweier Bicyclo[3.1.1]-heptan-Derivate (CCl₄, TMS)

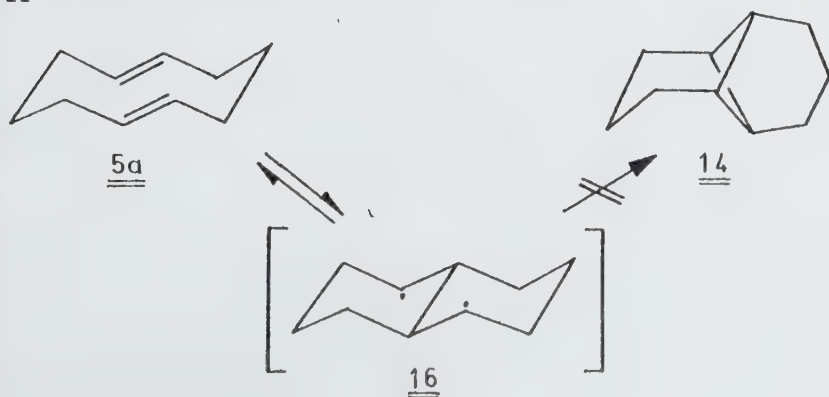
	
δ [ppm]	δ [ppm]
C _a : 18,9	C _a : 18,4
C _b : 26,1	C _b : 23,5
C _c : 41,6	C _c : 41,1

Die beobachtete Hochfeldverschiebung von C_a ist charakteristisch für Cyclohexan-Systeme mit δ -Substituenten in gauche-Konformation (" δ -gauche-Effekt") ¹⁶⁾.

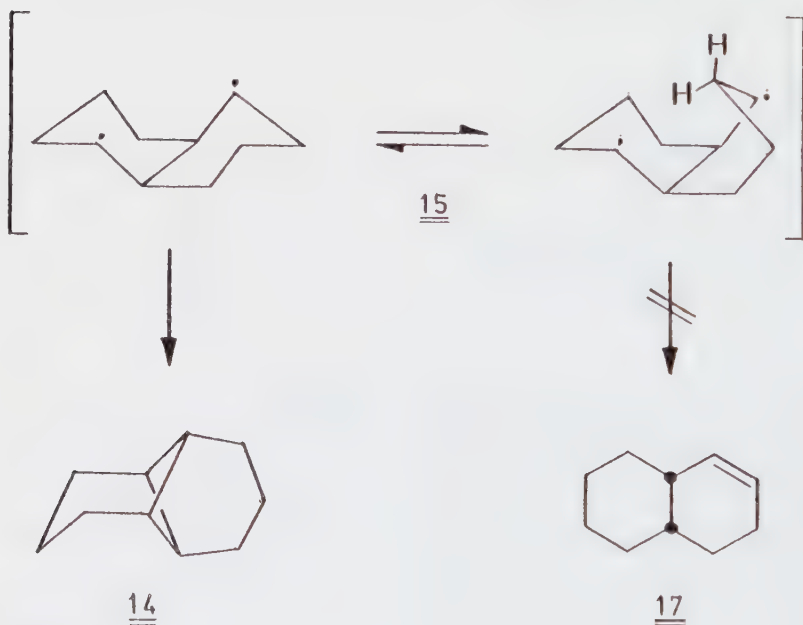
Die Bildung des Kohlenwasserstoffes 14 bei der Thermolyse des trans,trans-Diens 5 kann leicht über ein intermediäres 1,4-Diradikal 15 verstanden werden.



Dieses in Bezug auf die zentrale Bindung cis-konfigurierte Diradikal 15 kann nur aus einer Konformation 5b des Cyclodecadiens entstanden sein, in der die miteinander reagierenden Doppelbindungen gekreuzt übereinander stehen. Eine direkte 1,6-Addition aus der Konformation 5a, in der die Doppelbindungen parallel zueinander stehen, würde zu einem trans-verknüpften Diradikal 16 führen, das aus sterischen Gründen nicht zu 14 schließen könnte.



Die zur Stabilisierung des Diradikals 15 ebenfalls mögliche Pentadienyl-Wasserstoffverschiebung zum cis-1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydronaphthalin (17)¹⁷⁾ wurde nicht beobachtet, was offensichtlich ebenfalls sterische Ursachen hat.



2.2. Gasphasenthermolyse von cis,cis-, cis,trans- und trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien

Die Thermolyse der isomeren Cyclodeca-1,6-diene 4, 5 und 10 wurde im statischen System in der Gasphase bei einem Druck von 1-2 Torr untersucht. Als Reaktionsgefäß diente ein 20l-Pyrexkolben in einem Heißluftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz von besser als $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾. Die Analyse der Umlagerungsprodukte erfolgte nach dem Auskondensieren gaschromatographisch auf 2 Kapillarsäulen.

Die Reaktion des trans,trans-Isomeren 5 wurde bei etwa 270°C verfolgt, während zur Erzielung vergleichbarer Geschwindigkeitskonstanten beim cis,trans-Dien 10 bei etwa 325°C und beim cis,cis-Dien 4 sogar bei 370°C gearbeitet werden mußte.

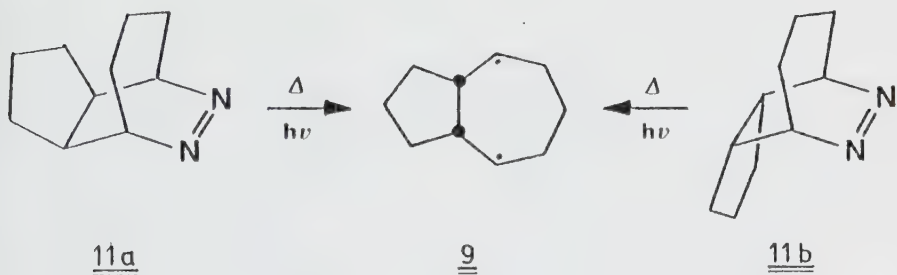
Mit jedem Isomeren wurden mehrere Thermolysen mit unterschiedlichen Umsätzen durchgeführt, wobei diese jeweils eine im Rahmen der Meßgenauigkeit Übereinstimmende Zusammensetzung der Produkte aufwiesen (Tabelle 3). Durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit authentischem Material ließen sich in jedem Falle 6 Umlagerungsprodukte identifizieren.

Tabelle 3: Produkte der Thermolyse von 4, 5 und 10

Ausgangs- material	Bedingungen Umsatz	<u>4</u> [%]	<u>5</u> [%]	<u>10</u> [%]	<u>6</u> [%]	<u>14</u> [%]	<u>7</u> [%]	<u>8</u> [%]
 <u>5</u>	270°C/30min 42,5 %	2,3	./.	15,7	50,2	30,5	1,3	< 0,1
	270°C/120min 87,5 %	2,1	./.	15,0	50,7	31,0	1,2	< 0,1
	285°C/135min 99,8 %	2,2	./.	15,4	50,5	30,3	1,6	< 0,1
 <u>10</u>	325°C/30min 40,8 %	0,2	2,5	./.	52,9	38,3	5,5	0,6
	325°C/120min 91,4 %	0,2	2,6	./.	52,6	38,5	5,6	0,5
 <u>4</u>	370°C/30min 39,8 %	./.	0,8	1,7	61,9	26,6	4,6	4,4
	370°C/120min 88,5 %	./.	0,7	1,5	62,0	26,7	4,7	4,4

3. Thermolyse und Photolyse von 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0^{2.6}]-dodec-11-en

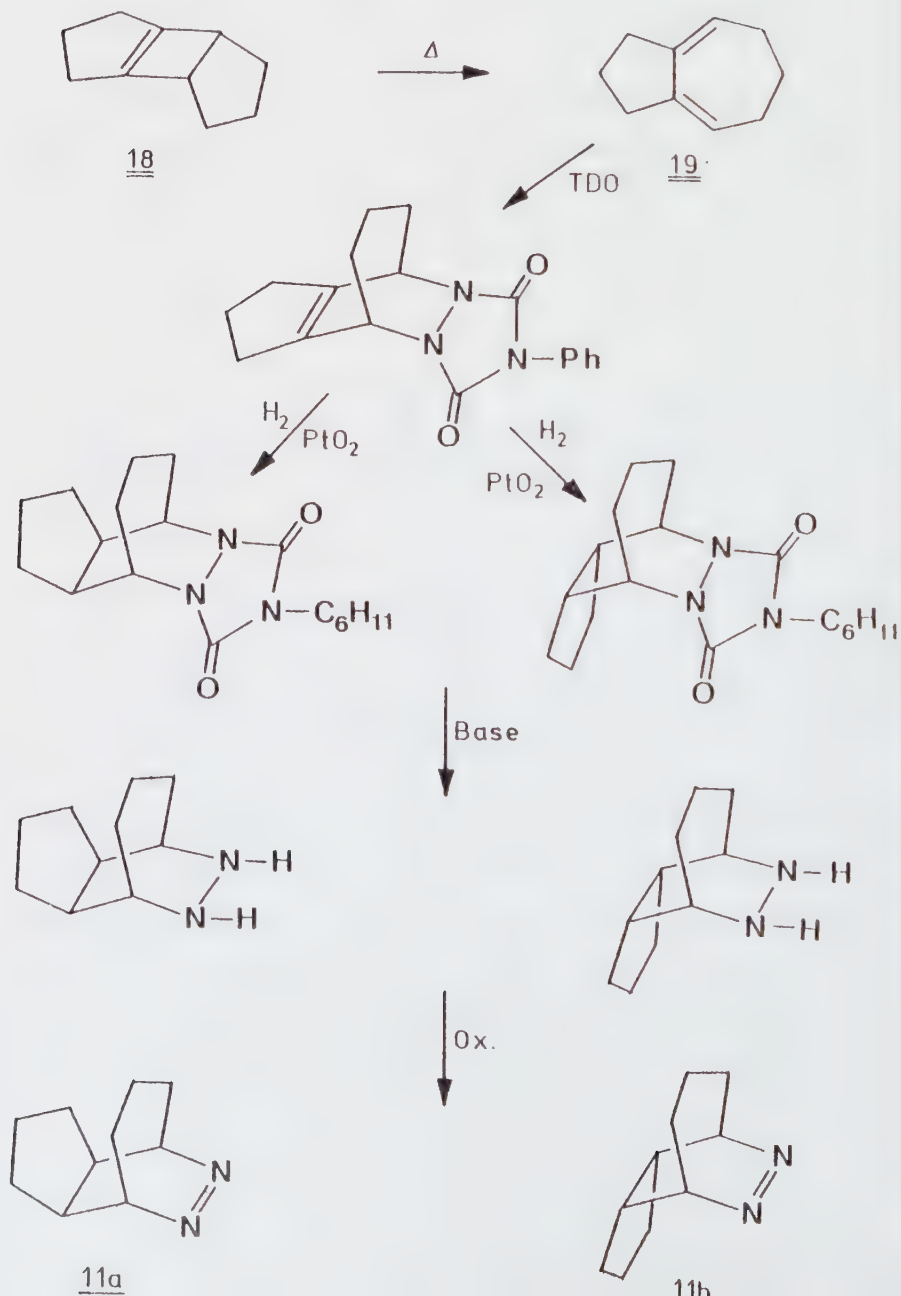
Wie durch zahlreiche Beispiele belegt wird ¹⁹⁾, sollte man erwarten, daß das Diradikal 9 auch durch thermische oder photochemische Abspaltung von Stickstoff aus den Diazaverbindungen 11a bzw. 11b erhalten werden kann.



Als Ausgangsmaterial für eine Synthese von 11 bietet sich das schon früher beschriebene Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-en (18) an ²⁰⁾.

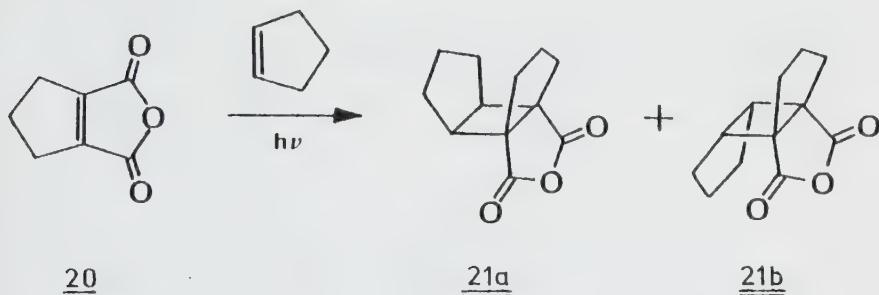
18 sollte sich durch thermische Valenzisomerisierung in das bicyclische Dien 19 umwandeln lassen, dessen Diels-Alder-Addukt mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion ²¹⁾ nach katalytischer Hydrierung, basischer Hydrolyse und anschließender Oxydation mit Kupfer-II-chlorid das gewünschte 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0^{2.6}]-dodec-11-en (11) ergeben sollte (Schema 4).

Schema 4: Syntheseweg zur Darstellung von 11



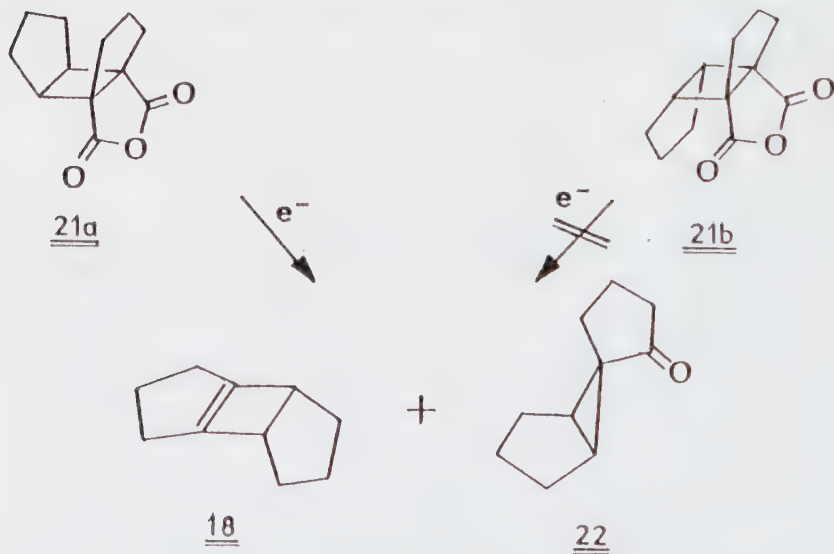
3.1. Synthese von 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0^{2.6}]-dodec-11-en (11)

Wie bereits in der Diplomarbeit gezeigt wurde ²⁰⁾, ergibt die Benzophenon-sensibilisierte, photochemisch induzierte [2+2]-Cycloaddition von Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (20) ²²⁾ an Cyclopenten in 54%iger Ausbeute die beiden Photoaddukte 21a und 21b im Verhältnis 3 : 1.



Die Kolbe-Elektrolyse ²³⁾ dieses Anhydrid-Isomerengemisches in Pyridin-Triethylamin-Wasser führte bei Temperaturen um 0°C und einer anfänglichen Stromdichte von 0,5 A/cm² in 15%iger Ausbeute zu dem gewünschten Olefin 18. Als zweites Produkt der Elektrolyse konnte das tricyclische Keton 22 in ebenfalls etwa 15%iger Ausbeute nachgewiesen werden ²⁰⁾. Da eine Trennung der Photoaddukte 21a und 21b sehr mühsam war, wurden die präparativen Elektrolysen stets mit dem bei der Photolyse anfallenden 3 : 1-Gemisch der Isomeren durchgeführt.

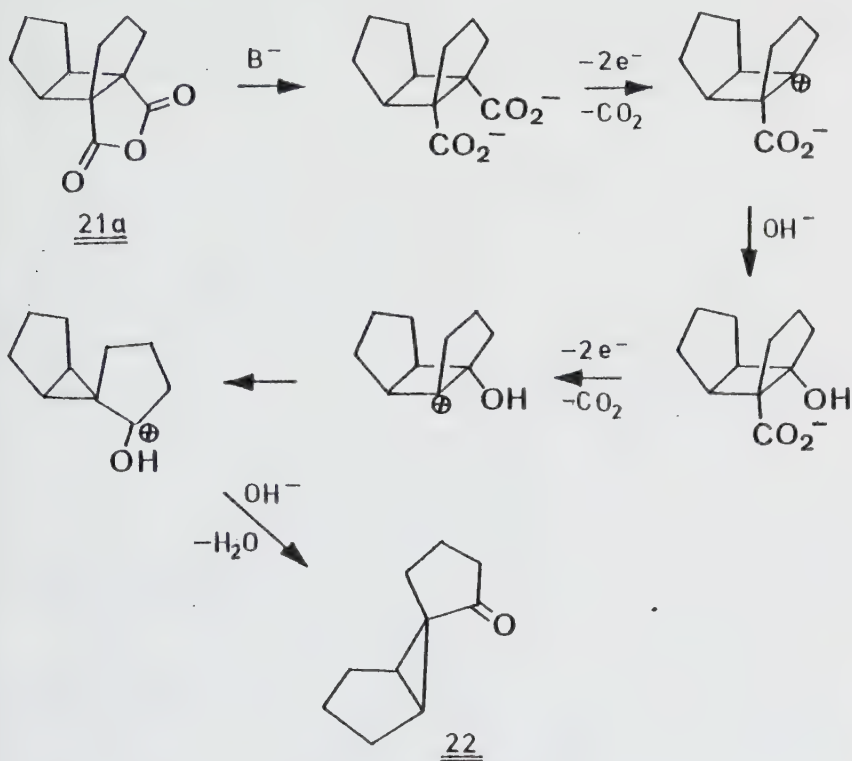
Elektrolysen in analytischem Maßstab von säulenchromatographisch abgetrenntem reinen 21a bzw. 21b ergaben jedoch, daß nur das Isomere 21a zu den Produkten 18 und 22 abreagiert, während 21b bei entsprechender Aufarbeitung als Dicarbonsäure unzersetzt zurückgewonnen werden kann.



Offenbar ist die sterische Abschirmung des Anhydrid-Ringes in 21b durch den dazu syn-ständigen Fünfring so groß, daß eine Decarboxylierung nicht mehr möglich ist.

Die Entstehung des Spiroketons 22 kann ausgehend von dem heute allgemein angenommenen Reaktionsmechanismus ²⁴⁾ für die Kolbe-Elektrolyse auf die in Schema 5 skizzierte Weise verstanden werden.

Schema 5: Entstehung von 22 bei der Elektrolyse von 21a



Die Struktur von 22 wurde anhand seiner spektroskopischen Daten, vor allem durch NMR-Untersuchungen mit Hilfe von paramagnetischen Verschiebungsreagenzien eindeutig nachgewiesen ²⁰⁾.

Das für die weitere Synthese benötigte Olefin 18 zeigt im NMR-Spektrum (Abb. 6) als charakteristische Signale die beiden Brückenkopfprotonen bei $\delta = 3,25$ ppm und bei $\delta = 2,18$ ppm die 4 allylischen Protonen. Die übrigen 8 Wasserstoffe ergeben ein breites Multiplett zwischen $\delta = 1,1$ und $\delta = 2,0$ ppm.

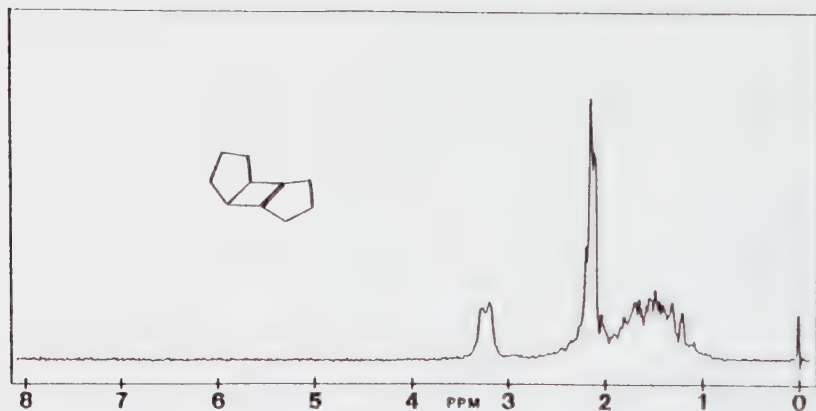


Abb. 6: 60 MHz-NMR-Spektrum von 18 (CCl_4 , TMS)

Das IR-Spektrum von 18 ist in Abb. 7 wiedergegeben. Die C=C-Valenzschwingung, die aufgrund der Spannung des Cyclobutenringes unterhalb 1600 cm^{-1} zu erwarten wäre ²⁵⁾, ist IR-inaktiv, was auf die hohe Symmetrie des Moleküls zurückzuführen ist.

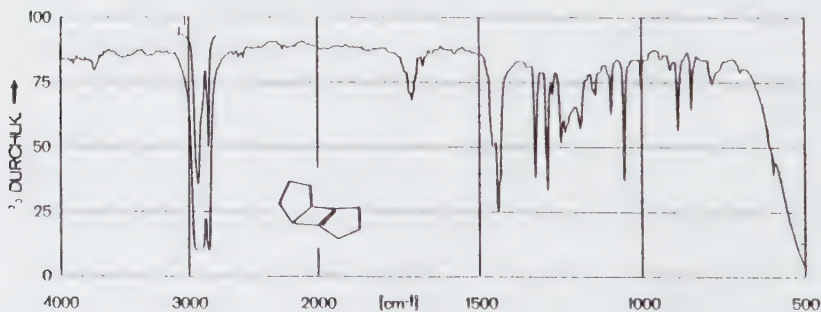
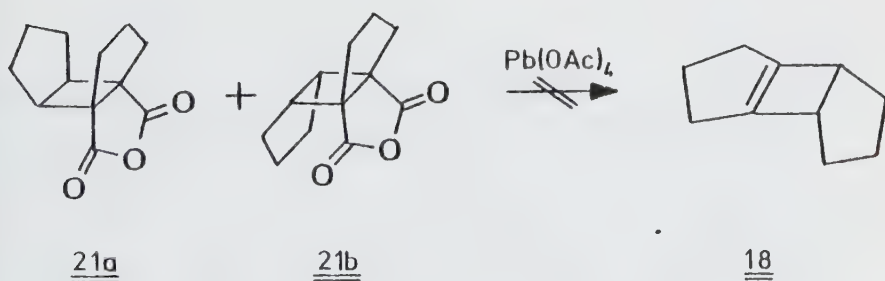


Abb. 7: IR-Spektrum von 18 (Film, 0,025 mm)

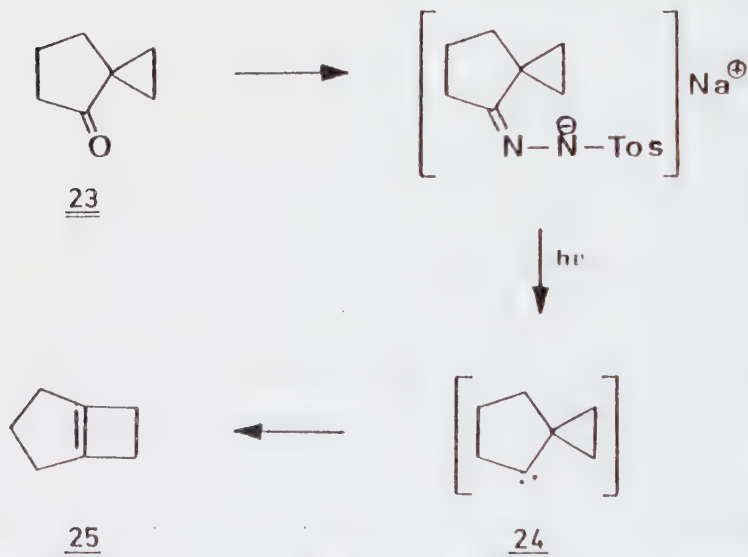
Da sowohl die Aufarbeitung des Rohproduktes als auch die Kolbe-Elektrolyse selbst sehr zeitaufwendig und nur mit relativ geringen Substanzmengen durchführbar war, wurde nach alternativen Synthesemöglichkeiten für das Olefin 18 gesucht.

Eine der elektrolytischen Bisdecarboxylierung äquivalente Methode zur Einführung von Doppelbindungen stellt der Grob-Abbau dar ²⁶⁾, der sich auch bei der Darstellung gespannter Moleküle bewährt hat ²⁷⁾. Diese Reaktion, die mit Blei-IV-acetat in Pyridin durchgeführt wird, ließ sich jedoch auf die Photoaddukte 21a und 21b nicht mit Erfolg anwenden. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte gaschromatographisch kein Tricyclus 18 nachgewiesen werden. Es konnten lediglich die aus dem Ausgangsmaterial unter den Reaktionsbedingungen entstandenen Dicarbonsäuren zurückgewonnen werden.

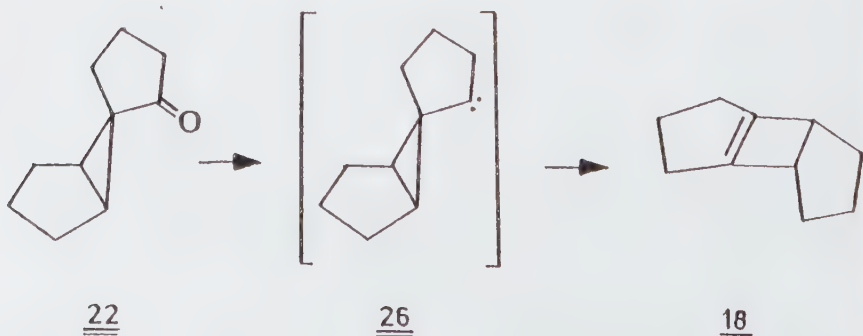


Der Grob-Abbau ist offenbar zur Einführung hochgespannter, tetrasubstituierter Doppelbindungen ungeeignet und kann daher die Kolbe-Elektrolyse hier nicht ersetzen.

Als weitere Möglichkeit zur Darstellung des Olefins 18 bot sich die Methode von KIRMSE und POOK an. Die Autoren hatten ausgehend vom Spiroketon 23 über das entsprechende Tosylhydrazon ein Carben (24) generiert, das sofort zu Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (25) abreagierte ²⁸⁾.

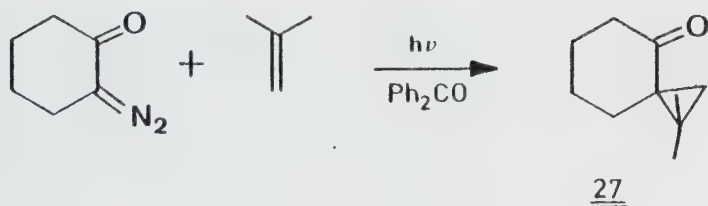


Analog sollte aus dem bei der Kolbe-Elektrolyse von 21a gebildeten Spiroketon 22 über das Carben 26 das Olefin 18 zugänglich sein.

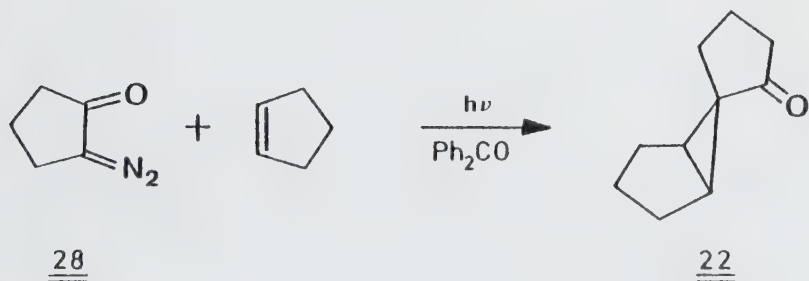


Eine Voraussetzung für diesen Syntheseweg ist jedoch, daß 22 selbst leicht darstellbar ist.

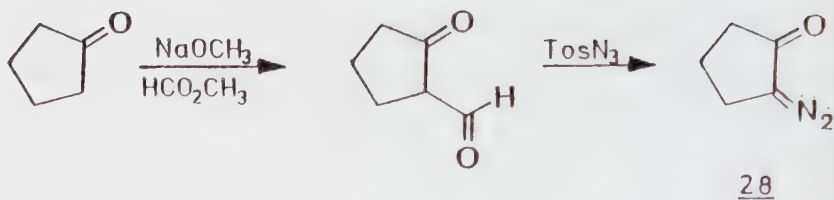
In Anlehnung an Arbeiten von JONES ²⁹⁾, der durch Bestrahlung von 2-Diazocyclohexanon und Isobuten in Gegenwart von Benzophenon das Keton 27 erhielt,



sollte eine entsprechende photochemische Addition von 2-Diazocyclopentanone (28) an Cyclopenten zum Spiroketon 22 führen.



Das für die Reaktion benötigte Diazoketon 28 wurde nach einer Vorschrift von REGITZ und RÜTER ³⁰⁾ in 2 Stufen aus Cyclopentanone hergestellt.



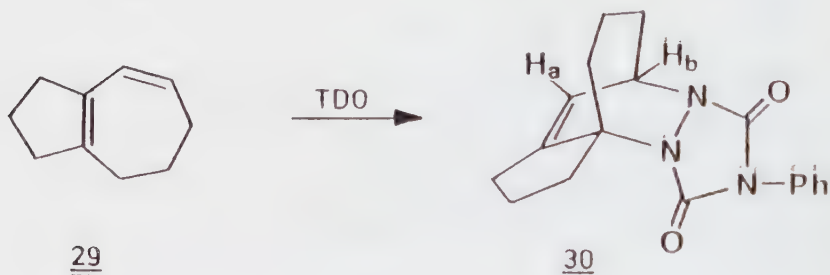
Die Bestrahlung von 28 erfolgte unter Zusatz von Benzophenon in lösungsmittelfreiem Cyclopenten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach beendeter Stickstoff-Entwicklung ergab, daß in der Tat mit einer Ausbeute von ca. 10% das Spiroketon 22 entstanden war. Hauptreaktion dürfte die Wolff-Umlagerung des α -keto-Carbens zu Cyclobutancarbonsäure ³¹⁾ gewesen sein. Die Abtrennung von 22 durch wiederholte Säulenchromatographie war sehr langwierig. Das so erhaltene Spiroketon erwies sich nach Vergleich der IR-Spektren als identisch mit dem bei der Elektrolyse von 21a als Nebenprodukt gebildeten anti-Spiro[bicyclo[3.1.0]-hexan-6,1'-cyclopentan-2'-on] (22).

Durch Reaktion mit Tosylhydrazin wurde nun aus dem Keton 22 das entsprechende Tosylhydrazon hergestellt und dieses mit Natriumhydrid in das Natriumsalz überführt.

Die Photolyse dieses Natriumsalzes wurde unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in Diethylenglykoldimethylether durchgeführt. Nach der Aufarbeitung konnte wirklich das gewünschte Olefin 18 gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die Ausbeute der Reaktion lag jedoch unter 10%.

In Anbetracht des präparativen Aufwandes und der schlechten

Die Struktur von 29 konnte eindeutig aus seinem ^{13}C -NMR-Spektrum, das 4 Signale im olefinischen Bereich zeigt, sowie aus den Spektren seines Diels-Alder-Adduktes mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion bestimmt werden ²⁰⁾.



Das NMR-Spektrum von 30 (Abb. 8) zeigt bei $\delta = 6,0$ ppm das olefinische Proton H_a und bei $\delta = 4,85$ ppm das Brückenkopf-Proton H_b .

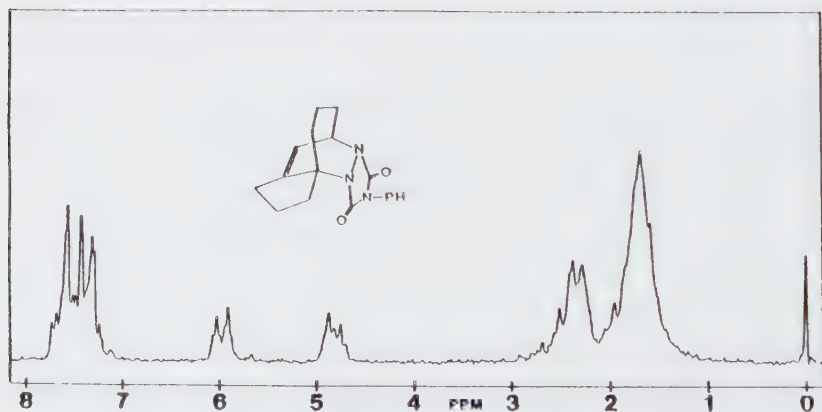
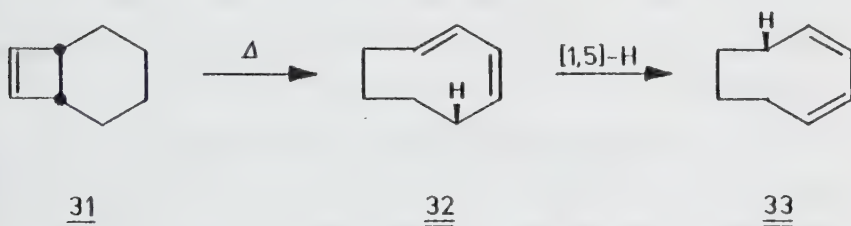


Abb. 8: 60 MHz-NMR-Spektrum von 30 (CCl_4 , TMS)

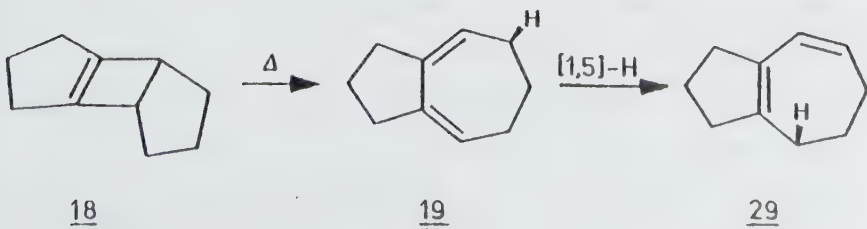
Die Entstehung des Diens 22 bei der Thermolyse des Olefins 18 kann verschiedene Ursachen haben.

BLOOMFIELD ³²⁾ hatte gezeigt, daß die thermische Ringöffnung des Bicyclo[4.2.0]-oct-7-ens (31) primär zu dem cis,trans-Dien 32 führt, das in einer Folgereaktion durch 1,5-Wasserstoffverschiebung in das thermodynamisch stabilere cis,cis-Isomere 33 übergeht.



Ein analoger Reaktionsablauf bei der Thermolyse von 18 würde zwar die Bildung von 29 erklären, stünde jedoch im Widerspruch zu allen bekannten Befunden bei Bicyclo[3.2.0]-Systemen ³³⁾.

Als weiterer Reaktionsmechanismus bietet sich an, daß unter den drastischen Bedingungen bei der Thermolyse von 18 (430°C, Injektorblock) das gewünschte Dien 19 zwar entstanden ist, sich aber sofort durch 1,5-Wasserstoffverschiebung zu 29 stabilisiert hat.



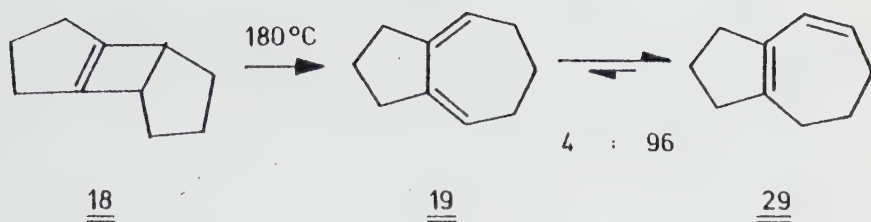
Pentadienyl-Wasserstoffverschiebungen erfordern Aktivierungsenergien von 30 bis 35 kcal/mol (125 bis 145 kJ/mol) ³⁴⁾ und könnten somit unter den Reaktionsbedingungen leicht erfolgt sein.

Um diese Möglichkeit näher zu untersuchen, wurden Thermolysen des Olefins 18 im statischen System durchgeführt. Die Umsetzungen erfolgten in der bei den Thermolysen der isomeren Cyclodeca-1,6-diene bereits beschriebenen Apparatur bei Drucken um 2 Torr in der Gasphase. Das Pyrolysat wurde gaschromatographisch analysiert.

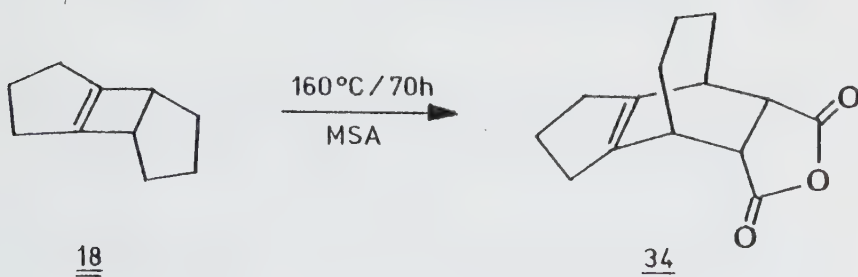
Bei 180°C betrug die Halbwertszeit des Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-ens (18) genau 90 Minuten. Das Gaschromatogramm zeigte, daß unter diesen Bedingungen neben 96% des Wasserstoffverschiebungsproduktes 29 noch etwa 4% einer anderen Substanz entstanden war, die von ihrer Retentionszeit her ein isomeres Dien sein sollte. Durch Versuche mit längeren Reaktionszeiten konnte sichergestellt werden, daß es sich bei diesem Verhältnis (96 : 4) um Gleichgewichtskonzentrationen handelte.

Nimmt man an, daß das unbekannte Produkt das gesuchte Bicyclo[5.3.0]-deca-1,6-dien (19) ist, dann kann das gefundene Produktverhältnis folgendermaßen interpretiert werden:

Das Olefin 18 öffnet sich wie erwartet primär zum Dien 19, welches sich schnell mit seinem Isomeren 29 durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung ins Gleichgewicht setzt. Dieses Gleichgewicht liegt weit auf der Seite von 29.



Da eine gaschromatographische Abtrennung von 19 im präparativen Maßstab nicht möglich war, wurde versucht, das zuerst entstehende Dien 19 durch eine Abfangreaktion aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und so eine Weiterreaktion zu 29 zu verhindern. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 18 in Benzol mit einem zehnfachen molaren Überschuß an Maleinsäureanhydrid 70 Stunden lang im Autoklaven auf 160°C erhitzt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt stimmte spektroskopisch mit dem erwarteten MSA-Addukt von 19 überein.



Das NMR-Spektrum dieses Adduktes 34 (Abb. 9) zeigt bei $\delta = 3,5$ ppm ein schmales Signal für die den Carbonyl-Gruppen benachbarten Protonen. Die Brückenköpfe bilden ein Multiplett bei $\delta = 3,15$ ppm. Die 4 allylischen Wasserstoffe im Fünfring absorbieren zwischen $\delta = 2,2$ und $\delta = 2,6$ ppm und die übrigen

8 Protonen zwischen $\delta = 1,5$ und $\delta = 1,8$ ppm. Olefinische Protonen, wie sie das MSA-Addukt des Verschiebungsproduktes 29 zeigen sollte, wurden nicht beobachtet.

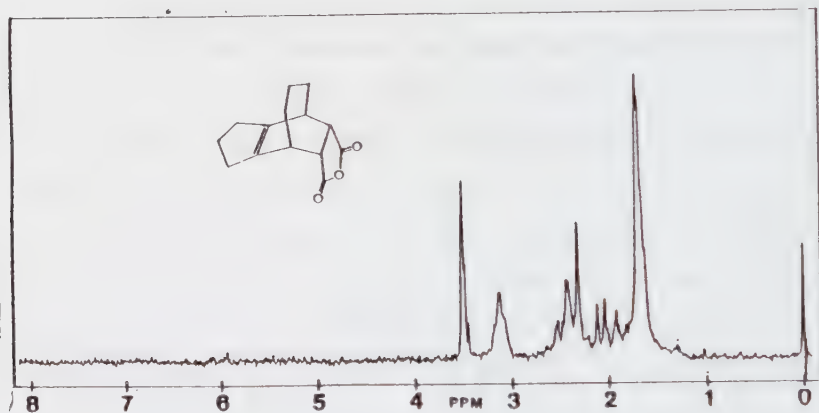


Abb. 9: 60 MHz-NMR-Spektrum von 14 (CDCl_3 , TMS)

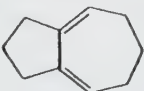
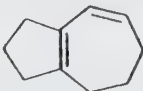
Damit konnte bewiesen werden, daß 19 das Primärprodukt der thermischen Valenzisomerisierung des Olefins 18 ist.

Im Hinblick auf die angestrebte Diazaverbindung 11 wurde darum versucht, das primäre Öffnungsprodukt mit Azo-Gruppen enthaltenden Dienophilen abzufangen. Alle Experimente in diese Richtung scheiterten jedoch, da keine der in Frage kommenden Azoverbindungen unter den zur Ringöffnung von 18 erforderlichen Bedingungen thermisch stabil ist.

Da bereits die Darstellung größerer Mengen des Olefins 18 sehr zeitaufwendig war, mußte, um die Synthese der Diazaverbindung 11 auf dem eingeschlagenen Weg fortsetzen zu können, eine Methode gefunden werden, die es gestattete, größere Ausbeuten vom benötigten Dien 19 zu erhalten, als das bei der statischen Thermolyse von 18 möglich war.

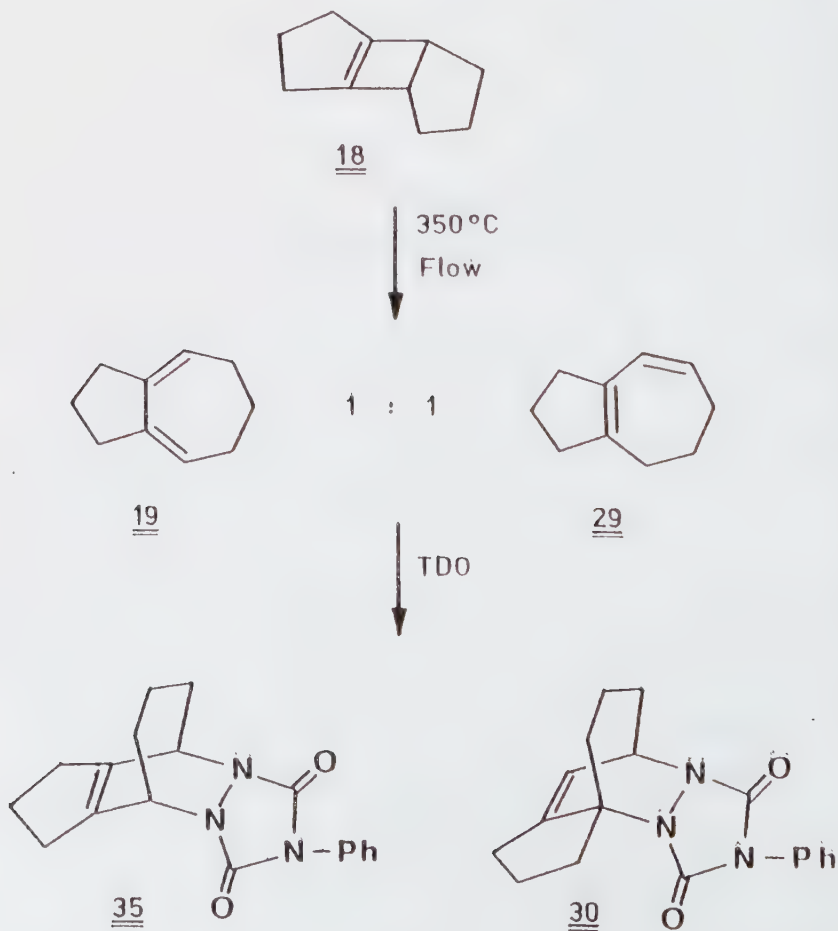
Es bot sich darum an, die Reaktion im Flow-System unter genau kontrollierbaren Bedingungen durchzuführen. Dazu wurde am Kopfe eines beheizten, evakuierten, mit Quarzsplittern gefüllten Quarzrohres eine Lösung des Olefins 18 durch ein Septum injiziert und am unteren Ende sofort in einen großen Kolben unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Dabei wurden in Abhängigkeit von der Temperatur des Rohres die in Tabelle 4 angegebenen Produktverteilungen festgestellt.

Tabelle 4: Produktverteilung bei der Flow-Thermolyse von 18

T [°C]			
	<u>18</u> [%]	<u>19</u> [%]	<u>29</u> [%]
320	91,9	5,8	2,3
340	80,8	10,5	8,7
350	73,4	12,7	13,9
360	41,1	14,5	44,4
380	12,8	10,7	76,5
400	4,6	11,9	83,5
440	0,3	8,4	91,3
500	-	8,7	91,3

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß zur Erzielung einer optimalen Ausbeute an 19 eine Rohrtemperatur von 350°C gewählt werden mußte.

Nach erfolgter Pyrolyse wurde das auskondensierte Produktgemisch mit genügend 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion versetzt, um die zu je etwa 13% vorliegenden Diene 19 und 29 als Diels-Alder-Addukte abzufangen.



Das nicht geöffnete Ausgangsmaterial 18 wurde sodann im Vakuum unkondensiert und erneut zur Thermolyse eingesetzt. Auf diese Weise gelang es, die Ausbeute an Primärprodukt 19 bezogen auf eingesetztes Olefin 18 auf etwa 20% zu steigern.

Die Auftrennung des Addukt-Isomerengemisches erfolgte säulen-chromatographisch.

Das NMR-Spektrum des zur weiteren Synthese benötigten Adduktes 35 (Abb. 10) zeigt zwischen $\delta = 7,2$ und $\delta = 7,6$ ppm ein Multiplett für die 5 aromatischen Protonen, bei $\delta = 5,0$ ppm ein Triplet für die beiden Brückenköpfe und bei $\delta = 2,5$ ppm ein aufgespaltenes Triplet für die 4 allylischen Protonen im Fünfring. Die übrigen 8 Wasserstoffe ergeben ein breiteres Multiplett zwischen $\delta = 1,5$ und $\delta = 2,2$ ppm.

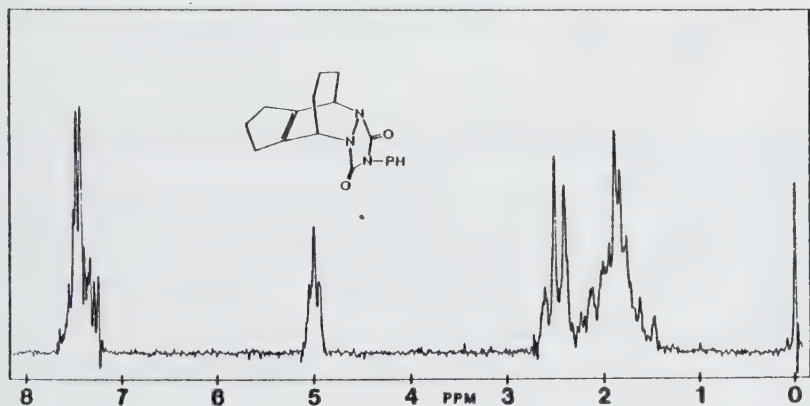
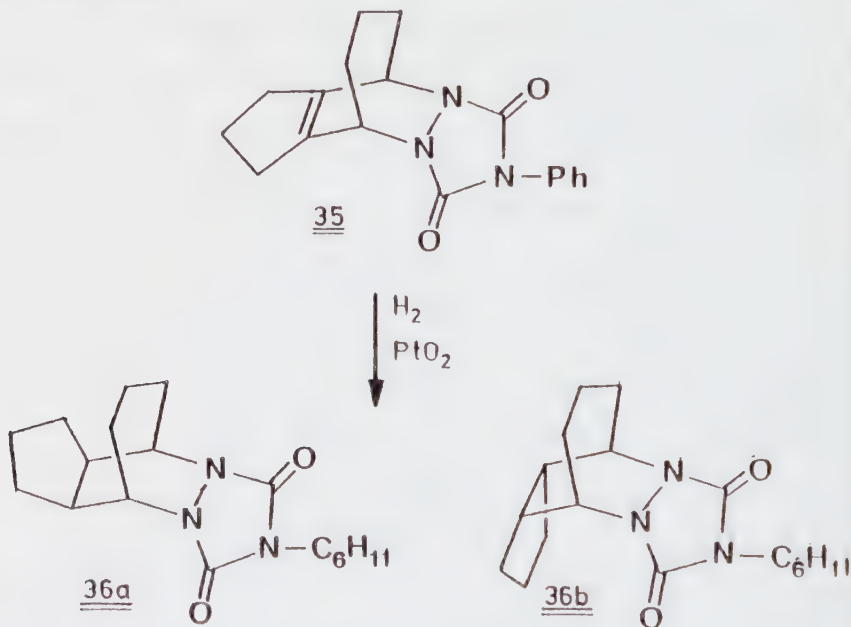


Abb. 10: 60 MHz-NMR-Spektrum von 35 (CDCl_3 , TMS)

Die nachfolgende Hydrierung des Diels-Alder-Adduktes 35 geschah bei Normaldruck in Eisessig mit Hilfe von Platin-IV-oxid als Katalysator.



Unter diesen Bedingungen wurde auch der Benzolring in 35 zu Cyclohexan hydriert.

Das NMR-Spektrum des hydrierten Produktes 36 (Abb. 11) deutet darauf hin, daß beide möglichen Isomeren 36a und 36b entstanden sind.

Man erkennt deutlich die beiden unterschiedlichen Signale für die Brückenköpfe in 36a und 36b bei $\delta = 4,6$ und $\delta = 4,35$ ppm. Aus der Integration ergab sich, daß erst die Summe der beiden Brückenkopfsignale zu dem Multiplett des α -Stickstoff-ständigen Protons im Cyclohexanring bei $\delta = 3,9$ ppm im Verhältnis 2 : 1

steht. Daraus ergibt sich eindeutig das Vorliegen eines Isomengemisches. Das Verhältnis der Isomeren wurde zu etwa 4 : 1 bestimmt.

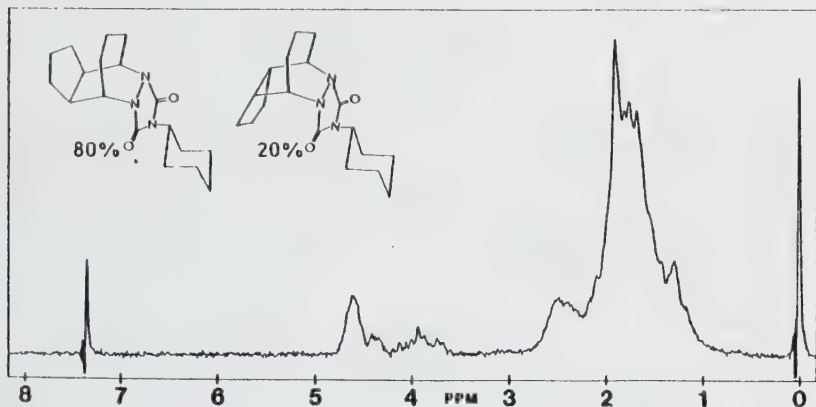
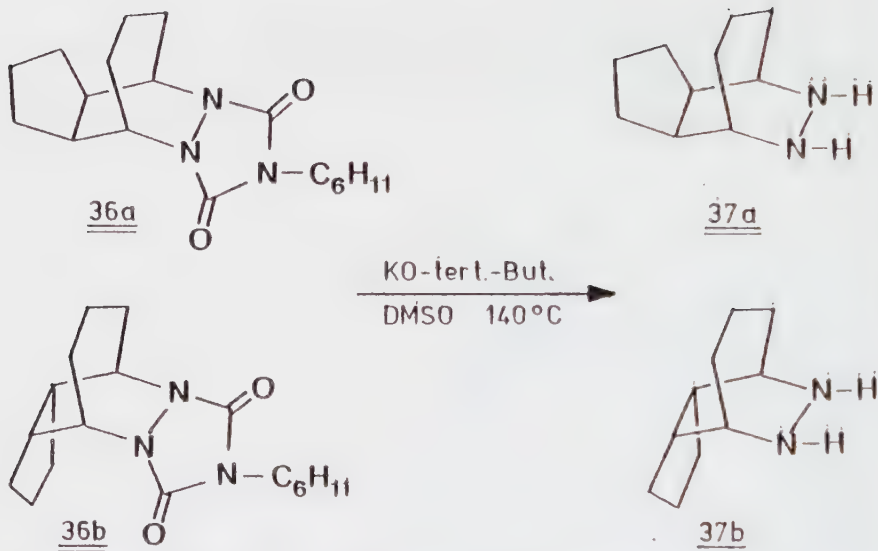


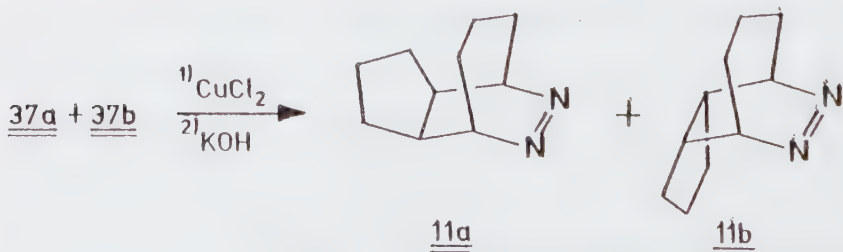
Abb. 11: 60 MHz-NMR-Spektrum von 36 (80% 36a, 20% 36b)
(CDCl₃, TMS)

Auf dieser Stufe konnte jedoch nicht sicher entschieden werden, welches der Substrate 36a und 36b das Hauptprodukt der Hydrierung darstellte. Versuche, die beiden Isomeren dünnsschicht-chromatographisch zu trennen, blieben ohne Erfolg. Mit Rücksicht auf die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge wurde auf weitere Trennversuche verzichtet.

Die Verseifung des hydrierten Produktes 36 erforderte drastische Bedingungen. Während die Systeme Kalium-tert.-butylat/DMSO bei 25°C als auch Kaliumhydroxid/Ethylenglykol bei 160°C keine Hydrolyse bewirkten, führte die Reaktion von 36 mit Kalium-tert.-butylat in DMSO bei 140°C zum Ziel.



Das Gemisch der Verseifungsprodukte 37 wurde ohne weitere Charakterisierung mit Kupfer-II-chlorid zu den entsprechenden Kupferkomplexen oxidiert und diese mit Kaliumhydroxid in die Diazaverbindungen 11a und 11b überführt.



Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Diazäverbindung stehen mit der erwarteten Struktur von 11 im Einklang. Das Massenspektrum zeigt bei $m/e = 164$ das Molekül-Ion. Auch das

durch Abspaltung von Stickstoff entstehende Fragmentation bei $m/e = 136$ kann beobachtet werden.

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt als einzig charakteristische Banden die N=N-Valenzschwingungen bei $\bar{\nu} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1578 \text{ cm}^{-1}$ 13).

Das 60 MHz-NMR-Spektrum von 11 (Abb. 12) zeigt bei $\delta = 4,9$ bis $\delta = 5,3$ ppm ein Signal für die beiden der Diaza-Gruppe benachbarten Brückenkopfprotonen und bei $\delta = 1,8$ bis $\delta = 2,2$ ppm ein Multiplett für die beiden tertiären Wasserstoffe am Fünfring. Die übrigen Protonen ergeben ein breites Signal zwischen $\delta = 1,3$ und $\delta = 1,8$ ppm.

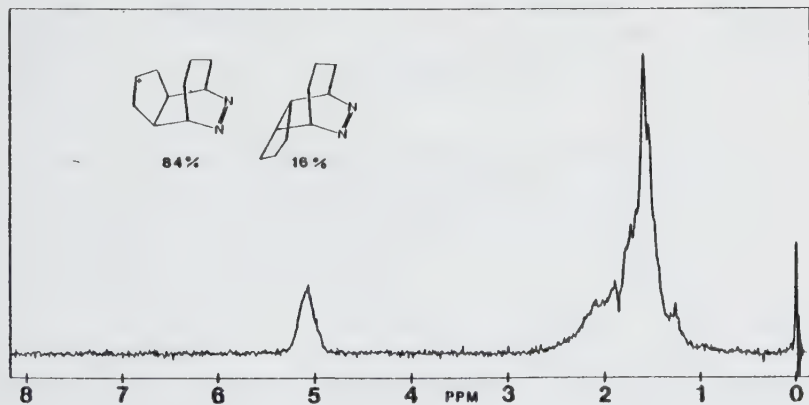


Abb. 12: 60 MHz-NMR-Spektrum von 11 (CCl_4 , TMS)

Eine kaum wahrnehmbare Schulter des Brückenkopfsignals bei $\delta = 4,9$ bis $\delta = 5,3$ ppm deutet darauf hin, daß ein Gemisch der Isomeren 11a und 11b vorliegt. Da für die Interpretation

der Ergebnisse der nachfolgenden Experimente die genaue Kenntnis der Isomerenzusammensetzung unerläßlich war, wurde ein 270 MHz-NMR-Spektrum der Substanz aufgenommen (Abb. 13).

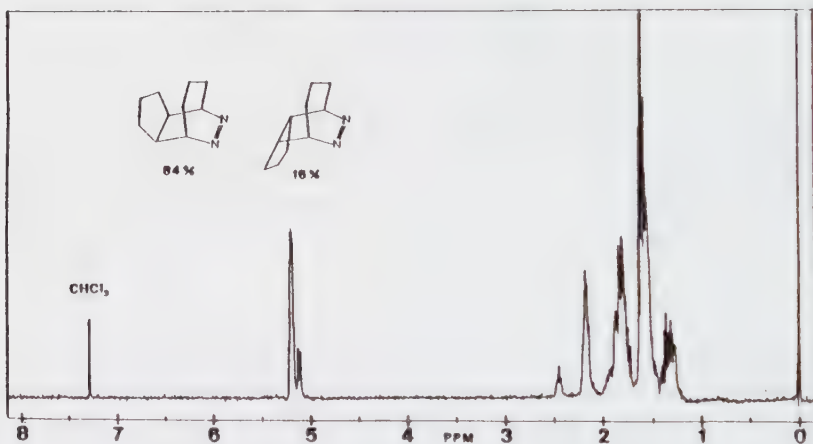
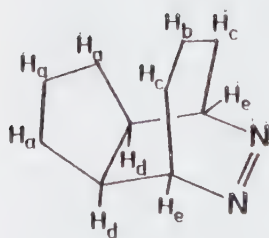
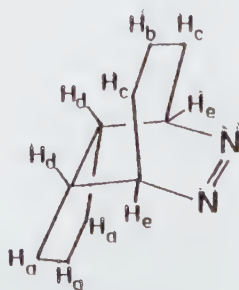


Abb. 13: 270 MHz-NMR-Spektrum von 11 (CDCl_3 , TMS)



11a



11b

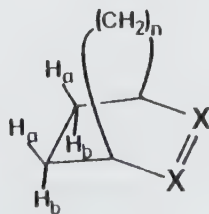
In 11a erscheinen die α -Stickstoff-ständigen Brückenkopfprotonen H_e bei $\delta = 5,20$ ppm als Multiplett. H_e koppelt mit den beiden nicht ganz äquivalenten Protonen H_c zu zwei Dubletts, die durch Kopplung mit H_d nochmals dubliziert werden.

In 11b steht H_d nahezu im rechten Winkel zu H_e , wodurch diese Kopplung entfällt. Das Signal von H_e wird daher durch die verbleibende Kopplung mit H_c zu zwei sich überlagernden Dubletts bei $\delta = 5,12$ ppm aufgespalten.

Die Brückenköpfe H_d zeigen in 11a ein Multiplett bei $\delta = 2,18$ ppm, das durch die Kopplung von H_d mit H_a und H_e entsteht. In 11b entfällt wieder die Kopplung mit H_e , so daß hier H_d als Triplet bei $\delta = 2,46$ ppm erscheint.

Die Signale der übrigen Protonen beider Isomeren überlagern sich. H_a ergibt ein Multiplett bei $\delta = 1,58$ ppm, H_b ein Multi-plett bei $\delta = 1,32$ ppm und H_c ebenfalls ein Multiplett bei $\delta = 1,70$ ppm.

Aus der Literatur ist bekannt ³⁵⁾, daß in Verbindungen vom Typ A die zur Doppelbindung antiperiplanaren Wasserstoffe H_a bei tieferem Feld absorbieren als die Wasserstoffe H_b .



$X = C, N$

A

Diese Tatsache ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der getroffenen Strukturzuordnung der Isomeren 11a und 11b. Aus der Integration der Signale der Brückenkopfprotonen H_d und H_e wurde das Verhältnis 11a : 11b zu 84 : 16 bestimmt.

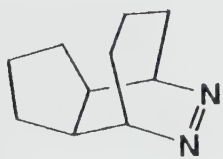
Eine Trennung der isomeren Diazaverbindungen 11a und 11b konnte weder durch Gaschromatographie noch dünnenschichtchromatographisch erreicht werden. Deshalb wurde für die nachfolgende Thermolyse bzw. Photolyse von 11 stets das aus der Synthese erhaltene Gemisch der Isomeren eingesetzt.

3.2. Gasphasenthermolyse von 11,12-Diazatricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dodec-11-en (11)

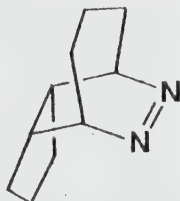
Die Thermolyse der Diazaverbindung 11 wurde in derselben Apparatur durchgeführt wie zuvor die Isomerisierung der Cyclodeca-1,6-diene. Jeweils 50 μ l einer 10%igen Lösung des Isomerengemisches (84% 11a, 16% 11b) in Pentan wurden bei einem Druck von etwa 2 Torr thermolysiert. Die Analyse der Produkte erfolgte gaschromatographisch durch Retentionszeitenvergleich mit authentischem Material auf 3 verschiedenen Säulen. Die Thermolyse von 11 führte zu den gleichen Produkten wie die thermische Umlagerung der isomeren Cyclodeca-1,6-diene (siehe 2.2.).

Variation der Temperatur zwischen 220°C und 270°C zeigte wenig Einfluß auf die Produktzusammensetzung (Schema 6). Erst bei 350°C erwiesen sich die Verbindungen 5 und 10 als instabil und gingen Folgereaktionen ein.

Schema 6: Produkte der Thermolyse von 11



11a (84%)

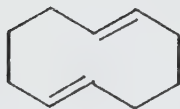


11b (16%)



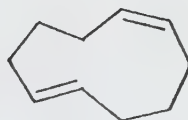
4

+



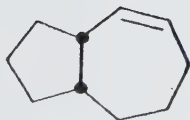
5

+



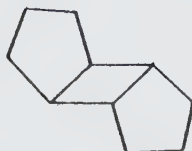
10

+



6

+



7

+



8

Die Ergebnisse der durchgeführten Thermolysen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

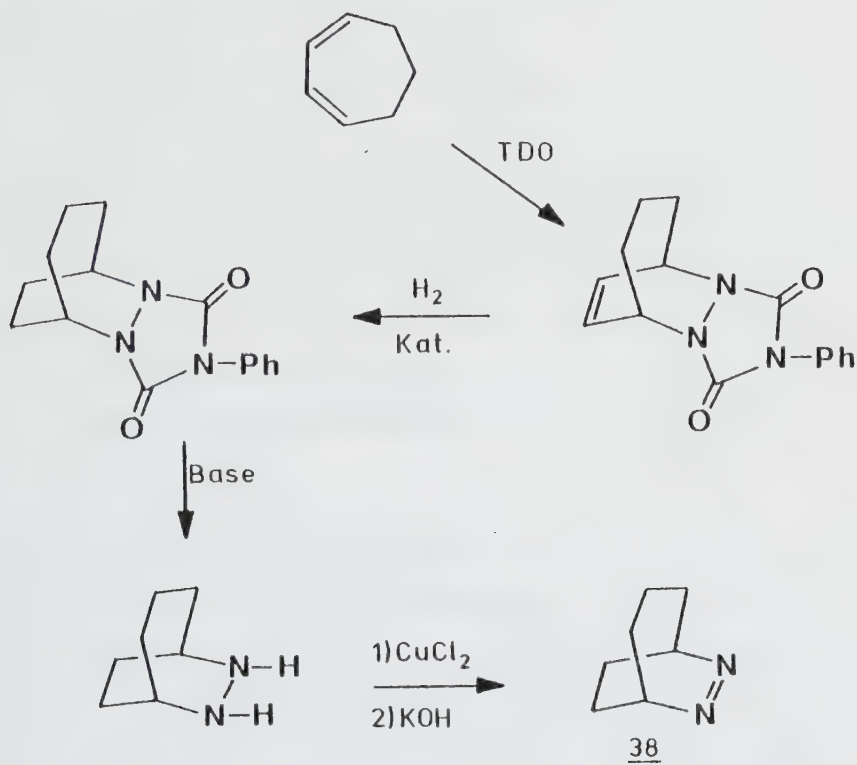
Tabelle 5: Produktverteilung nach der Thermolyse von 11

Thermolyse- Bedingungen	<u>4</u> [%]	<u>5</u> [%]	<u>10</u> [%]	<u>6</u> [%]	<u>7</u> [%]	<u>8</u> [%]
220°C/30min	2,51	2,28	13,46	2,33	19,78	59,64
240°C/30min	2,45	2,39	13,15	2,39	27,29	52,33
270°C/30min	2,43	2,16	14,53	3,41	24,88	52,58
350°C/85min	3,88	-	-	18,05	25,71	52,36

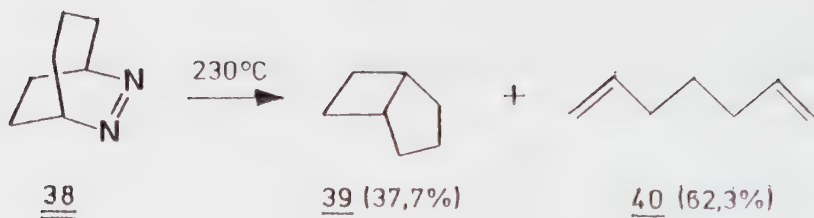
3.3. Gasphasenthermolyse von 6,7-Diazabicyclo[3.2.2]-non-6-en

Aus Tabelle 5 ergibt sich, daß bei der Thermolyse der Diazaverbindung 11 das Verhältnis von Ringschluß- zu Ringöffnungsprodukten etwa 4 : 1 beträgt. Um überprüfen zu können, ob dieses Verhältnis auch bei der Thermolyse des Grundkörpers 6,7-Diazabicyclo[3.2.2]-non-6-en (38) beobachtet wird, wurde 38 nach einer Vorschrift von SNYDER ³⁶⁾ aus Cyclohepta-1,3-dien hergestellt (Schema 7).

Schema 7: Synthese der Diazaverbindung 38



Die Thermolyse von 38 bei $230^{\circ}C$ in der Gasphase lieferte 2 Produkte, die anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften als Bicyclo[3.2.0]-heptan (39)³⁷⁾ und Hepta-1,6-dien (40)³⁸⁾ identifiziert wurden.



Das Verhältnis von Cyclisierung zu Fragmentierung weicht hier mit etwa 2 : 3 deutlich von dem bei der Thermolyse des Überbrückten Derivates 11 gefundenen Verhältnis (4 : 1) ab.

3.4. Photolyse von 11,12-Diazatricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dodec-11-en (11)

Die Photolyse der Diazaverbindung 11 mußte in Lösung durchgeführt werden, da der Dampfdruck von 11 bei Raumtemperatur zu gering war, um brauchbare Konzentrationen in die Gasphase zu bekommen. Dazu wurde eine 2%ige Lösung von 11 in Pentan im Pyrex-Röhrchen bei 0°C bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Es ließen sich die gleichen 6 Produkte wie bei der Thermolyse von 11 nachweisen. Das Produktverhältnis wies jedoch deutliche Unterschiede auf (Tabelle 6).

Tabelle 6: Produkte der Photolyse von 11 (84% 11a, 16% 11b)

<u>4</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,7	0,7	30,8	6,3	28,7	32,8

4. Diskussion

Um die Interpretation der Experimente zu erleichtern, sind alle Ergebnisse der Thermolysen von trans,trans- (5), cis, trans- (10) und cis,cis-Cyclodeca-1,6-dien (4) sowie der Thermolyse und Photolyse der Diazaverbindung 11 noch einmal in Tabelle 7 zusammengefaßt. Da das aus den Dienen entstehende Tricyclo[4.4.0.0^{2.7}]-decan (14) aus der Diazaverbindung 11 nicht gebildet werden kann, ist zum besseren Vergleich der Werte die Produktzusammensetzung ausgehend von den Dienen um den Anteil von 14 korrigiert.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Ergebnisse (korrigiert)

		<u>5</u> [%]	<u>10</u> [%]	<u>4</u> [%]	<u>6</u> [%]	<u>7</u> [%]	<u>8</u> [%]	<u>14</u> [%]
<u>5</u>	$\xrightarrow{270^{\circ}\text{C}}$	*/.	21,7	3,0	73,5	1,7	0,1	(31,0)
<u>10</u>	$\xrightarrow{325^{\circ}\text{C}}$	4,2	*/.	0,3	85,5	9,1	0,8	(38,5)
<u>4</u>	$\xrightarrow{370^{\circ}\text{C}}$	1,0	2,0	*/.	84,6	6,4	6,0	(26,7)
<u>11a</u> (84%) <u>11b</u> (16%)	$\xrightarrow{270^{\circ}\text{C}}$	2,2	14,5	2,4	3,4	24,9	52,6	--
<u>11a</u> (84%) <u>11b</u> (16%)	$\xrightarrow[0^{\circ}\text{C}]{h\nu}$	0,7	30,8	0,7	6,3	28,7	32,8	--

Aus Tabelle 7 wird ersichtlich, daß alle 4 Ausgangssubstanzen zu einer unterschiedlichen Produktzusammensetzung führen, wobei jedoch eine Einteilung in zwei Gruppen möglich ist. Während die Thermolyse der isomeren Diene 4, 5 und 10 zwar nicht zu einer gleichen, jedoch zu einer tendenziell ähnlichen Produktverteilung führt, ergeben sich ausgehend von der Diazaverbindung 11 völlig andere Produktverhältnisse. Diese Unterschiede können nicht auf Sekundärreaktionen zurückgeführt werden, da sich die Produkte 6, 7 und 8 unter allen Reaktionsbedingungen als absolut stabil erwiesen.

Ausgehend von den Dienen gibt der in Schema 8 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus die gefundene Produktverteilung zufriedenstellend wieder. Die Bildung der Produkte 4, 5, 6, 7, 8 und 10 kann demzufolge nach wie vor über das bereits von ROTH und KÜNIG ⁴⁾ postulierte intermediäre cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2,6-diy1-Diradikal (9) verstanden werden, das nach Äquilibrierung (9-anti $\longleftrightarrow$ 9-trans $\longleftrightarrow$ 9-syn) zu den jeweiligen Produkten reagiert. Die etwas voneinander abweichenden Produktzusammensetzungen innerhalb der Reihe der Diene können als Ausdruck der unterschiedlichen Aktivierungsparameter angesehen werden, die eine leichte Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung erwarten lassen.

KÜNIG ⁴⁾ bestimmte die Aktivierungsenergie für die thermische Valenzisomerisierung des trans,trans-Diens 5 zu 41,0 kcal/mol (171,4 kJ/mol). Nimmt man an, daß die A-Faktoren dieser Reaktion bei allen drei Isomeren gleich sind, dann lassen sich aus den zur Erzielung vergleichbarer Umsätze benötigten Temperaturen die Aktivierungsenergien der Umlagerungen von 10 zu etwa

45 kcal/mol (188 kJ/mol) und von 4 zu etwa 48,5 kcal/mol (203 kJ/mol) abschätzen. Unter der Voraussetzung, daß alle 3 Diene die gleichen Diradikale bilden und daß die Aktivierungsschwellen der entsprechenden Rückreaktionen von gleicher Größenordnung sind, sollten die Differenzen der abgeschätzten E_a -Werte ein Maß für die unterschiedlichen Ringspannungen der isomeren Cyclodeca-1,6-diene darstellen. Danach ergibt sich für das trans,trans-Dien 5 eine um etwa 7,5 kcal/mol (32 kJ/mol) höhere Spannung als für das cis,cis-Isomere 4. Man kann daher erwarten, daß sich die Hydrierwärmen von 4 und 5 ebenfalls um einen solchen Betrag unterscheiden. Entsprechende Messungen von TURNER ³⁹⁾ ergaben jedoch nur eine Differenz von 3,9 kcal/mol (16,3 kJ/mol). Dieser Wert basiert allerdings auf jeweils nur einer Einzelbestimmung der Hydrierwärme, so daß die Autoren nicht in der Lage waren, Aussagen über einen möglichen Fehler zu machen.

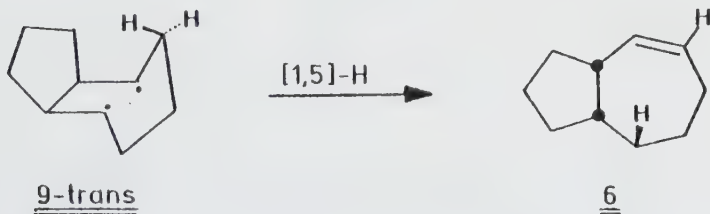
Eine weitere Stütze für ein intermediäres, äquilibrierendes Diradikal ergibt sich aus dem jeweiligen Anteil der Cyclisierungsprodukte 7 und 8. Im Falle einer synchronen Reaktion sollte sich dieser Anteil ausgehend vom cis,cis- (4) und trans,trans-Dien (5) signifikant von dem Anteil unterscheiden, der aus dem cis,trans-Dien 10 gebildet wird, da es sich dabei einmal um eine symmetrieerlaubte und einmal um eine symmetrieverbotene Reaktion handeln würde.

Dabei ist es gleichgültig, ob man die Cyclisierung als $\pi_s^2 - \pi_s^2$ - oder als $\pi_s^2 - \pi_a^2$ - Reaktion formuliert. Der Befund, daß bei der Thermolyse aller 3 Isomeren vergleich-

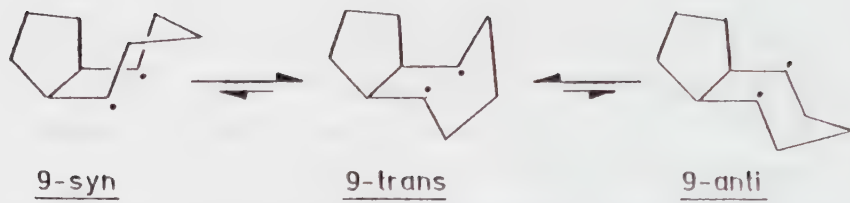
bare Mengen der Tricyclen 7 und 8 entstehen, spricht gegen einen synchronen Ablauf der Reaktion.

Das gleiche Argument gilt für die Bildung des Wasserstoffverschiebungsproduktes 6. Will man dieses Produkt über eine synchrone En-Addition erklären, dann ist überraschend, daß der Anteil von 6 bei der thermischen Isomerisierung aller 3 Diene nahezu gleich groß ist. Die Bildung von 6 kann daher als Beispiel einer über ein intermediäres Diradikal ablaufenden 2-stufigen En-Reaktion angesehen werden.

Modellbetrachtungen ergeben, daß 6 bevorzugt aus der Konformation 9-trans entstehen sollte.



Die Tatsache, daß alle 3 Isomere bei der Thermolyse diesen Bicyclus 6 als Hauptprodukt bilden, während nur relativ wenig von den Tricyclen 7 und 8 entsteht, legt den Schluß nahe, daß es sich bei der Äquilibrierung des Diradikals 9 um ein schnelles Gleichgewicht handelt, in dem das Konformere 9-trans einen dominierenden Anteil hat.



Eine Cyclisierung von 9-trans zu dem Tricyclus 41 wird nicht beobachtet, was offenbar auf die hohe Spannung in 41 zurückzuführen ist.

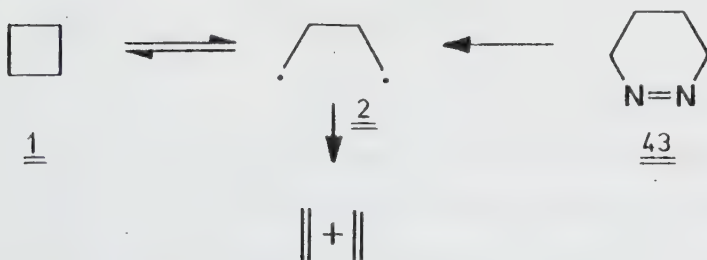


Die Ergebnisse der Thermolyse bzw. Photolyse der Diazaverbindung 11 stehen jedoch mit diesem Bild eines äquilibrierenden Diradikals (Schema 8) nicht im Einklang. Im Gegensatz zu den Thermolysen der Diene 4, 5 und 10 entstehen hier hauptsächlich die Cyclisierungsprodukte 7 und 8.

Einige Literaturbeispiele wiesen bereits darauf hin, daß Tetramethylen-Diradikale in der Tat zu unterschiedlichen Produktverteilungen führen können, wenn sie aus verschiedenen Vorstufen generiert werden ⁴⁰⁾. Tetramethylen, das durch Cyclobutan-Ringspaltung erzeugt wurde, zeigte vergleichbare Geschwindigkeiten von Cyclisierung und Fragmentierung ³⁾. Erzeugte man dagegen das "gleiche" Diradikal thermisch oder

photochemisch aus entsprechenden Diazaverbindungen, dann verlief der Ringschluß wesentlich schneller als die Fragmentierung.

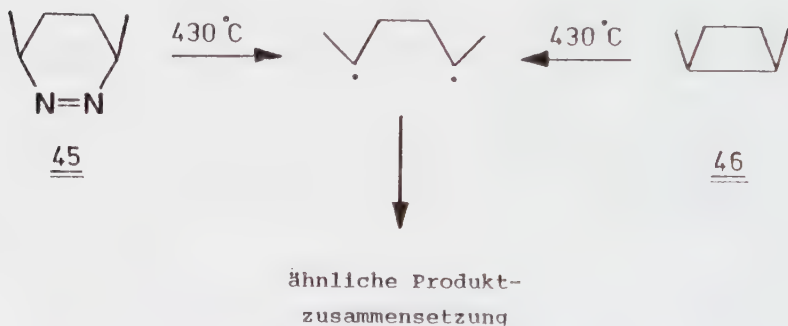
Eine Erklärung für dieses Phänomen gaben STEPHENSON und BRAUMAN ⁴¹⁾. Die Autoren nehmen an, daß die Unterschiede im Verhältnis von Cyclisierung und Fragmentierung auf die Überschußenergie zurückzuführen sind, die das Diradikal 2 bei der Erzeugung aus der Diazaverbindung 43 mitbekommt.



Arbeiten von BERGMAN ⁴²⁾, der zeigen konnte, daß bei Stickstoff-Eliminierungen aus symmetrischen Diazaverbindungen der austretende Stickstoff gemäß dem BAUER-Postulat ⁴³⁾ den größten Teil der Überschußenergie mitnimmt, lassen dieses Konzept fragwürdig erscheinen. Auch die Ergebnisse der Photolyse der Diazaverbindung 11, die in Lösung durchgeführt wurde und die trotzdem zu einer nicht wesentlich anderen Produktverteilung als bei der entsprechenden Gasphasenthermolyse führte, schließen ein angeregtes Diradikal als Intermediärprodukt aus.

DERVAN ⁴⁴⁾ konnte zeigen, daß bei der Thermolyse der Diazaverbindung 45 unter den gleichen Bedingungen, bei denen GERBERICH und WALTERS ^{40a)} die Reaktion des entsprechenden

Cyclobutans 46 untersucht hatten, eine sehr ähnliche Produktverteilung resultiert wie aus dem Cyclobutan.

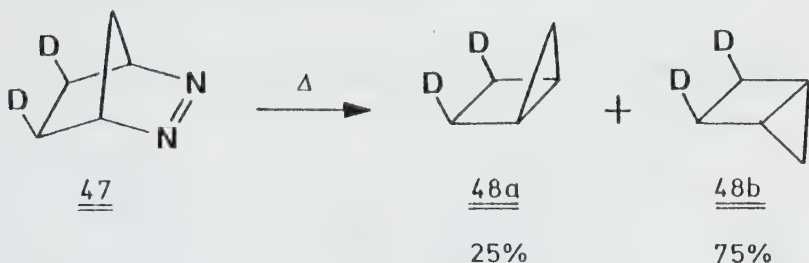


DERVAN folgerte daraus, daß für die von anderen Autoren festgestellten Unterschiede im chemischen Verhalten der aus unabhängigen Vorstufen meist bei verschiedenen Temperaturen generierten Diradikale in erster Linie Entropie-Effekte verantwortlich sind.

Unter diesem Gesichtspunkt können jedoch die Ergebnisse der Thermolysen von 5 und 11 nicht interpretiert werden. In diesem Falle führten die Reaktionen trotz gleicher Temperaturen zu sehr verschiedenen Produktverhältnissen (siehe Tabelle 7).

Das unterschiedliche chemische Verhalten der Diene 4, 5 und 10 einerseits und der Diazaverbindung 11 andererseits könnte auch durch dynamische Effekte bedingt sein. Darunter verstehen wir jene Phänomene, die daraus resultieren, daß mitunter die intramolekulare Energieäquilibrierung und die Abreaktion eines Intermediärproduktes vergleichbare Geschwindigkeiten besitzen.

In diesen Fällen wird das Reaktionsgeschehen nicht streng durch die Hyperfläche des Moleküls beschrieben. So wurde z. B. beobachtet, daß sich nach der Thermolyse der Diazaverbindung 47 im resultierenden Bicyclo[2.1.0]-pentan (48) die Deuterium-Markierung bevorzugt in der exo-Position befindet ⁴⁵⁾.



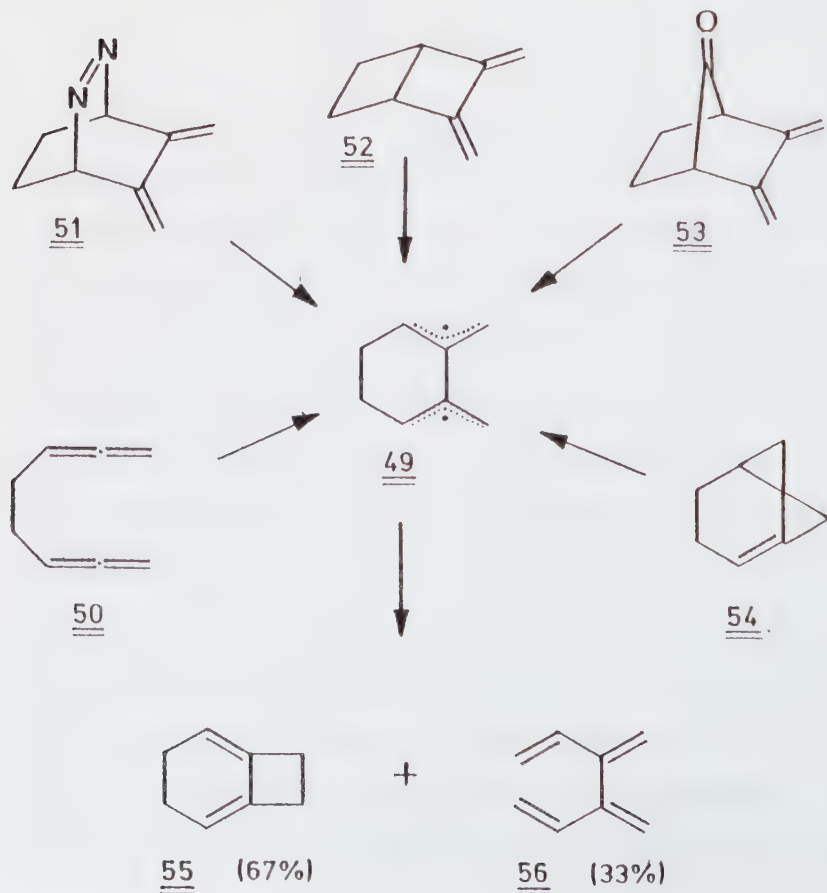
Hier kommt es augenscheinlich auf der Stufe des intermediären Diradikals nicht zu einer Äquilibrierung (Energierelaxation), sondern die beim Zerfall der Diazaverbindung 47 eingeleitete Bewegungsrichtung der einzelnen Atome wird für das Produkt bestimmend.

Ähnlich dynamische Effekte scheinen auch beim Zerfall der Diazaverbindung 11 eine Rolle zu spielen. Dabei ist bemerkenswert, daß hier im Gegensatz zum [2.2.1]-System (47) die Stickstoff-Abspaltung bevorzugt unter Konfigurationserhaltung abläuft.

Kleinere Energieminima, wie sie offenbar bei Tetramethylen-Diradikalen vorliegen, sind also kein Garant mehr für eine vollständige energetische Äquilibrierung. Das bedeutet, daß in solchen Fällen nicht mehr ohne weiteres von der Hyperfläche auf das Auftreten von Intermediärprodukten geschlossen werden kann.

Anders sind die Verhältnisse, wenn eine tiefe Energiemulde vorliegt. Für das stabilisierte 2,3-Dimethylcyclohexa-1,4-diyl-Diradikal (49), dessen Energiedelle zu 23,8 kcal/mol (99,5 kJ/mol) bestimmt werden konnte ⁴⁶⁾, beobachtet man ausgehend von den Vorstufen 50 bis 54 jeweils das gleiche Verhältnis der Reaktionsprodukte 55 und 56 (Schema 9) ⁴⁷⁾.

Schema 9: Generierung des Diradikals 49 aus verschiedenen Vorstufen



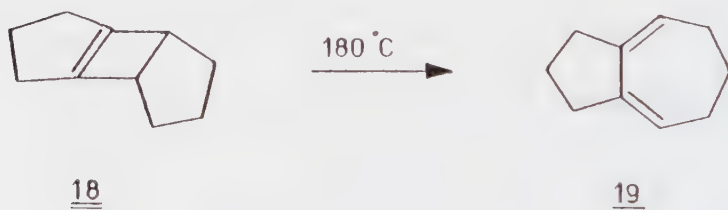
Zusammenfassend kann man also feststellen, daß zwar eine identische Produktverteilung ausgehend von verschiedenen Vorstufen das Vorliegen eines gemeinsamen Intermediärproduktes beweist, daß jedoch umgekehrt aus dem Ausbleiben einer solchen Gleichverteilung der Produkte nicht zwingend auf unterschiedliche Zwischenstufen geschlossen werden darf.

Teil II

DIE THERMOLYSE KONFORMATIV FIXIERTER CYCLOBUTENE

5. Einleitung

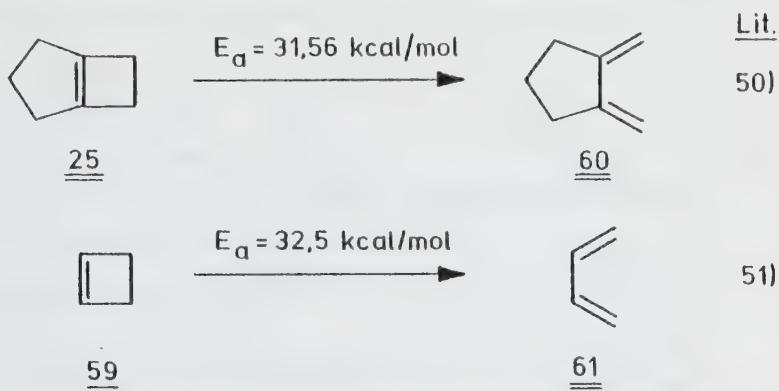
Wie in Teil I dargestellt wurde, war bei der Synthese der tricyclischen Diazaverbindung 11 der kritische Reaktionsschritt die thermische Ringöffnung des Tricyclus 18 zu dem Bicyclo[5.3.0]-deca-1,6-dien (19).



Obwohl die Reaktion nur disrotativ erfolgen kann, also im Sinne der Orbitalsymmetriekontrolle ⁴⁸⁾ ein verbotener Prozeß ist, verlief die Ringöffnung glatt bei Temperaturen von 180 °C. Diese Beobachtung ist überraschend, wenn man bedenkt, daß das Bicyclo[3.2.0]-hept-6-en (57) nur unter sehr drastischen Bedingungen (290 °C) eine analoge Reaktion eingeht. Nach Untersuchungen von BRANTON ⁴⁹⁾ erfordert diese Reaktion eine Aktivierungsenergie von 45,51 kcal/mol (190,2 kJ/mol).



Die für die Thermolyse von 18 benötigten milden Reaktionsbedingungen werden noch unverständlicher, wenn man bedenkt, daß die thermische Ringöffnung des Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-ens (25) praktisch die gleiche Aktivierungsschwelle wie das Cyclobuten (59) selbst besitzt. Hier scheint also die Trimethylenbrücke die Ringöffnung nicht zu beeinflussen, während bei dem Derivat 18 ein drastischer Effekt auftritt.



Diese Beobachtung gab zu einer genaueren Analyse der Cyclobuten-Ringöffnung Anlaß.

6. Kinetik der Gasphasenthermolysen des Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]- dec-1(7)-ens (18)

Um den Einfluß der Trimethylenbrücke auf die Ringöffnung des Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-ens (18) genauer spezifizieren zu können, wurde die Kinetik der thermischen Valenzisomerisierung von 18 untersucht.

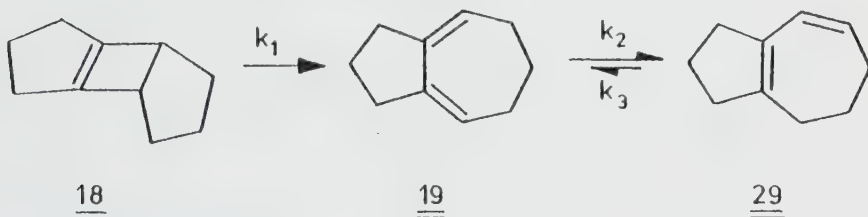
Die Gasphasenthermolysen von 18 wurde in einem 201-Pyrexkolben, der sich in einem Heißluftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz von besser als $\pm 0,1^\circ\text{C}$ befand, durchgeführt ¹⁸⁾. Es wurden jeweils 50 μl einer 10%igen Lösung von 18 in Pentan durch ein Septum in den Reaktionskolben injiziert, wodurch sich ein Druck von 1-2 Torr einstellte. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden die Produkte auskondensiert und gaschromatographisch analysiert. Auf einer 50m-Kapillarsäule (Carbowax 20M) wurden alle Komponenten vollständig getrennt, so daß eine exakte Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse möglich war.

Die Reaktion wurde bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 160°C und 200°C verfolgt. Die Anzahl der Meßpunkte pro k-Wert schwankte zwischen 5 und 10. Da bereits bekannt war, daß sich unter den Thermolysebedingungen das primär gebildete Dien 19 durch eine schnelle Wasserstoffverschiebung mit 29 ins Gleichgewicht setzt, wurde bei der Auswertung der Thermolyseergebnisse die zeitliche Konzentrationsänderung des Ausgangsmaterials 18 ermittelt.

Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$A = A_0 \cdot \exp (-k \cdot t) \quad (1)$$

Die graphische Auftragung von $\ln(A_0/A)$ gegen die Zeit t bestätigte eindeutig, daß die Ringöffnung von 18 bei allen untersuchten Temperaturen einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1. Ordnung folgt.



Der mittlere Fehler der in Tabelle 8 wiedergegebenen und aus (1) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ⁵²⁾ ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betrug 1,4%.

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Ringöffnung von 18

Temp. [°C]	$10^5 k_1$ [s ⁻¹]
158,98	2,147
168,84	5,514
178,70	13,187
188,56	31,643
198,42	72,816

Aus der Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ (Abb. 14) ergeben sich folgende Aktivierungsparameter:

$$E_a = 36,12 \pm 0,16 \text{ kcal/mol}$$
$$(150,98 \pm 0,67 \text{ kJ/mol})$$

$$A = (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

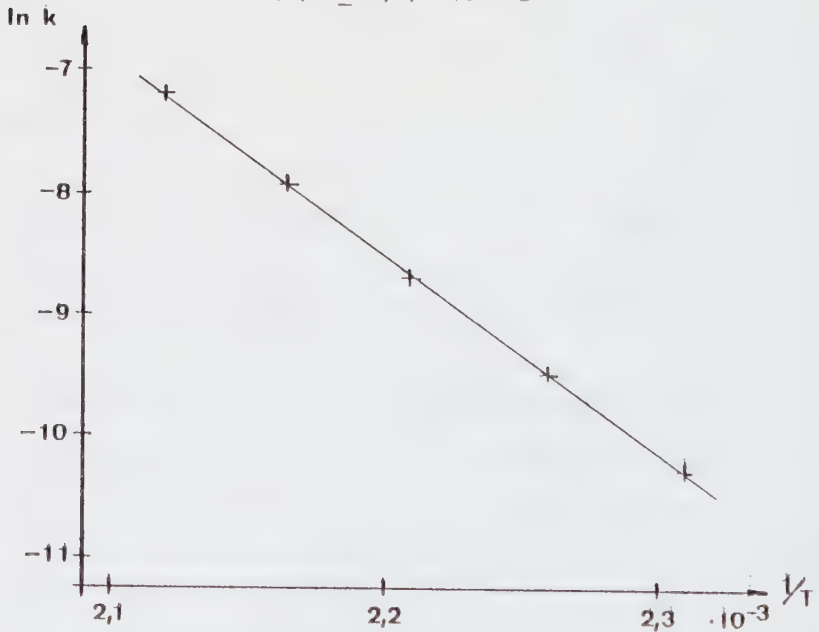


Abb. 14: Arrhenius-Diagramm für die thermische Ringöffnung von 18

Nach der Theorie des Übergangszustandes ergibt sich daraus gemäß

$$\Delta H_T^\ddagger = E_a - R \cdot T \quad (2)$$

für eine mittlere Meßtemperatur von 180°C die Aktivierungs-enthalpie $\Delta H^\ddagger$ zu

$$\Delta H^\ddagger_{180^\circ\text{C}} = 35,22 \text{ kcal/mol} \quad (147,22 \text{ kJ/mol})$$

und gemäß

$$\Delta S^\ddagger_T = R \cdot (\ln A - \ln \frac{k \cdot T}{h} - 1) \quad (3)$$

die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ zu

$$\Delta S^\ddagger_{180^\circ\text{C}} = 0,88 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad} \quad (3,68 \text{ J/mol} \cdot \text{grad})$$

Hieraus erhält man nach der Beziehung

$$\Delta G^\ddagger_T = \Delta H^\ddagger_T - T \cdot \Delta S^\ddagger_T \quad (4)$$

für die Aktivierungs-Gibbs-Energie $\Delta G^\ddagger$ der Reaktion einen Wert von

$$\Delta G^\ddagger_{180^\circ\text{C}} = 34,82 \text{ kcal/mol} \quad (145,54 \text{ kJ/mol})$$

In Tabelle 9 ist das Ergebnis der kinetischen Untersuchung den entsprechenden Aktivierungsparametern für die Ringöffnung der Cyclobutene 59, 25 und 57 gegenübergestellt.

Tabelle 9: Aktivierungsparameter für die Ringöffnung verschieden gespannter Cyclobutene

Reaktion	E_a [kcal/mol (kJ/mol)]	Lit.
 <u>59</u>	32,5 (135,9)	51)
 <u>25</u>	31,6 (131,9)	50)
 <u>57</u>	45,5 (190,2)	49)
 <u>18</u>	36,1 (151,0)	diese Arbeit

Es ist naheliegend, die gegenüber 57 drastisch erniedrigte Aktivierungsenergie der Ringöffnung von 18 mit einem Grundzustandseffekt zu erklären. Man könnte sich vorstellen, daß die Einführung einer die Doppelbindung überbrückenden Trimethyleneinheit die Ringspannung des Systems substantiell

erhöht und damit die Öffnung des Cyclobutenringes erleichtert. Um diese Hypothese zu testen, schien es angebracht, die Größe dieser zusätzlichen Ringspannung zu bestimmen.

7. Ringspannung des Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-ens (25)

Erste Hinweise, daß in der Tat die Einführung einer Trimethylenbrücke über der Doppelbindung des Cyclobutens zu einer beträchtlichen Erhöhung der Ringspannung führt, ergaben Kraftfeld-Rechnungen von ERMER ⁵³⁾, der sogar die Möglichkeit des Vorliegens einer nicht planaren Doppelbindung in 25 diskutiert. Versuche, diese Hypothese durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Derivate zu überprüfen, werden zur Zeit durchgeführt.

Eine experimentelle Bestätigung der durch die Rechnungen von ERMER wahrscheinlich gemachten Ringspannung im Olefin 25 ergab die von LENNARTZ ⁵⁴⁾ durchgeführte Messung der Hydriswärme. LENNARTZ konnte zeigen, daß das bicyclische Cyclobuten 25 eine um 11,27 kcal/mol (47,1 kJ/mol) höhere Ringspannung besitzt als das analoge Bicyclo[4.2.0]-oct-1(6)-en (44).



25

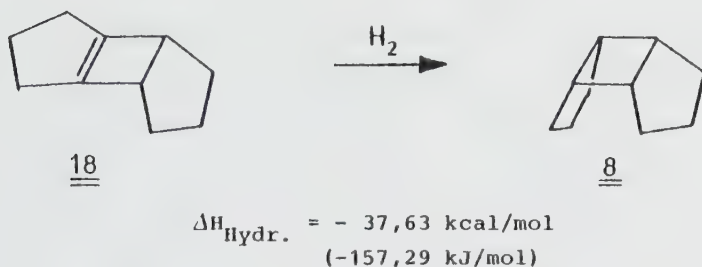


44

$\Delta H_{\text{Hydr.}}$:	- 40,85 kcal/mol (-170,75 kJ/mol)	- 29,58 kcal/mol (-123,64 kJ/mol)
-----------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

Aus Modellbetrachtungen wird ersichtlich, daß 44 keine wesentlich größere Spannung enthalten sollte als das Cyclobuten (59) selbst.

Die Hydrierwärme des tricyclischen Olefins 18 wurde von IENNARTZ ⁵⁴⁾ zu -37,63 kcal/mol (-157,3 kJ/mol) bestimmt.



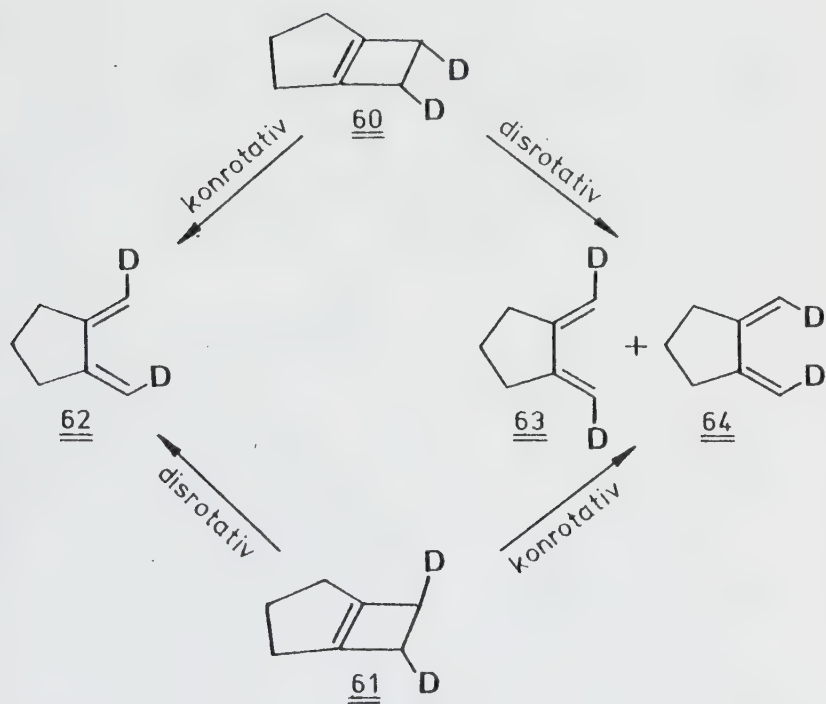
Wie Kraftfeld-Rechnungen von ERMER ⁵³⁾ zeigen, liegt der Grund für die gegenüber 25 um 3,22 kcal/mol (13,46 kJ/mol) niedrigere Hydrierwärme von 18 in dem resultierenden syn-konfigurierten Hydrierungsprodukt 8. Es kommt hier zu einer sterischen Behinderung der beiden Fünfringe, die eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen Edukt und Produkt bewirkt.

8. Stereochemie der thermischen Valenzisomerisierung des
Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-ens (25)

Wie Tabelle 9 zeigt, führt die durch die Trimethylenbrücke bedingte Erhöhung der Ringspannung im Tricyclus 18 zu einer Erniedrigung der Aktivierungsschwelle gegenüber dem nicht überbrückten Olefin 57. Im Bicyclus 25 ist diese praktisch gegenüber dem Cyclobuten (59) unverändert. Dieser Befund deutet an, daß die Ringspannung nur die disrotative Ringöffnung unterstützt, nicht dagegen die beim Grundkörper erfolgende konrotative Reaktion. Wenn diese Vermutung zutrifft, dann sollte sich die Ringspannung in der Stereoselektivität der jeweiligen Ringöffnungsreaktion widerspiegeln.

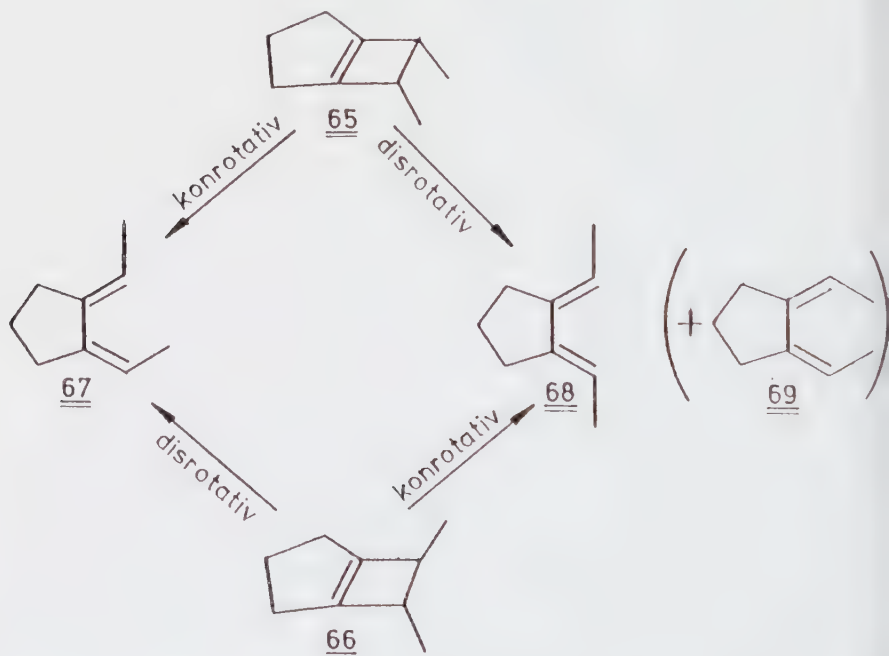
Die eleganteste Methode zur experimentellen Bestimmung der Stereoselektivität wäre zweifellos die Thermolyse der in 6,7-Stellung dideuterierten Verbindungen 60 und 61 (Schema 10). Neben präparativen Problemen bei der stereospezifischen Synthese von reinem 60 bzw. 61 sind es vor allem die zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Analyse des Produktgemisches, die die Durchführung derartiger Experimente mit den heute verfügbaren analytischen Methoden nahezu unmöglich machen.

Schema 10: Valenzisomerisierung von 60 und 61



Eine analytisch besser kontrollierbare Reaktion sollten die Isomeren cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66) eingehen (Schema 11).

Schema 11: Valenzisomerisierung von 65 und 66

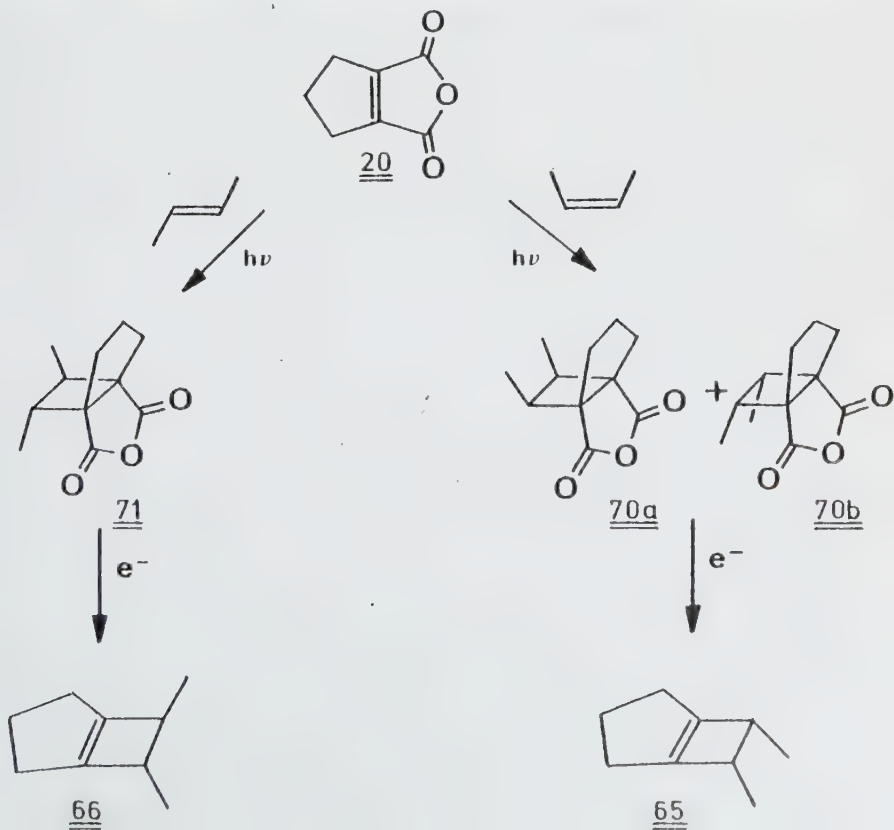


Dieses System läßt jedoch erwarten, daß es zumindest beim cis-Isomeren 65 durch sterische Wechselwirkungen der Methylgruppen zu einer Verfälschung des Produktverhältnisses 67 : 68 gegenüber dem Grundkörper (25) kommt, die bei der Auswertung der Ergebnisse entsprechend zu berücksichtigen ist.

8.1. Synthese von cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-
bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66)

Die Darstellung der Isomeren 65 und 66 sollte in Analogie zur Synthese des Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-ens (18)⁵⁵⁾ durch photochemische Addition von Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (20) an cis- bzw. trans-Buten-2 und nachfolgende Kolbe-Elektrolyse des Photoadduktes möglich sein (Schema 12).

Schema 12: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung von 65 und 66



Die Bestrahlung des Anhydrids 20 mit cis-Buten-2 wurde in Methylenchlorid bei -45°C unsensibilisiert durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine HPK 125W-Lampe der Fa. Philips unter Verwendung eines gekühlten Lampenschachtes aus Quarzglas. Unter diesen Bedingungen entstanden beide Photoaddukte 70a und 70b im Verhältnis 1 : 1, während die Benzophenon-sensibilisierte Photolyse im Pyrex-Gefäß zu einem Produktverhältnis 70a : 70b von 1 : 9 führte. Die Trennung der Photoaddukte konnte in kleinsten Mengen säulenchromatographisch durchgeführt werden. Die Zuordnung der Strukturen erfolgte hauptsächlich über die NMR-Spektren der Verbindungen.

Syn-cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-heptan-1,5-dicarbonsäureanhydrid (70a) zeigt im NMR-Spektrum (Abb. 15) ein Dublett für die Methylgruppen bei $\delta = 1,1$ ppm und bei $\delta = 2,6$ ppm ein Signal für die beiden tertiären Protonen am Vierring. Die 6 Protonen des Fünfringes absorbieren zwischen $\delta = 1,8$ und $\delta = 2,2$ ppm.

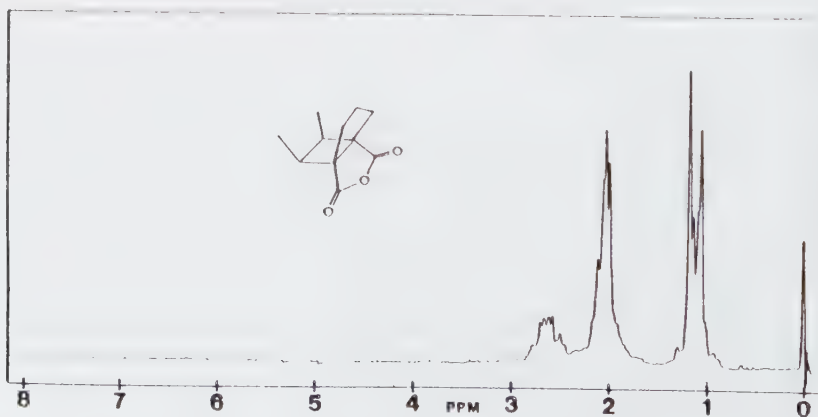


Abb. 15: 60 MHz-NMR-Spektrum von 70a (CCl_4 , TMS)

Im NMR-Spektrum des anti-cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-heptan-1,5-dicarbonsäureanhydrids (70b) (Abb. 16) erscheint das Quartett der tertiären Protonen bei höherem Feld ($\delta = 2,2$ ppm) als im Isomeren 70a, was auf die jetzt fehlende räumliche Nähe des Anhydridringes zurückzuführen ist.

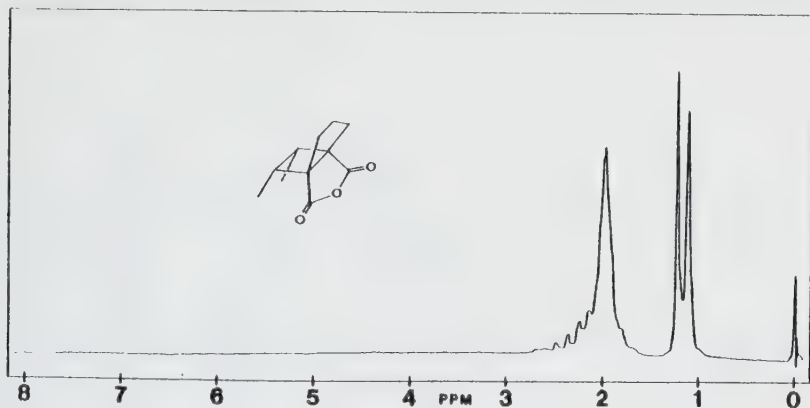


Abb. 16: 60 MHz-NMR-Spektrum von 70b (CCl_4 , TMS)

Beide Verbindungen zeigen im IR-Spektrum die für cyclische Anhydride charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1850 \text{ cm}^{-1}$. Die Massenspektren der Isomeren sind nahezu identisch und weisen einen M^+ -Peak bei $m/e = 194$ auf.

Für die nun folgende Kolbe-Elektrolyse wurde das 1:1-Gemisch der Isomeren eingesetzt. Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des tricyclischen Olefins 18 durchgeführt ⁵⁵⁾ und ergab nach Aufarbeitung und

gaschromatographischer Abtrennung das gewünschte Olefin 65 in einer Ausbeute von ca. 3%.

Das NMR-Spektrum von cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (65) (Abb. 17) zeigt bei $\delta = 1,0$ ppm das Dublett der beiden Methylgruppen und bei $\delta = 2,9$ ppm ein Multipllett für die tertiären Wasserstoffe. Die Protonen des Fünfrings erscheinen zwischen $\delta = 2,0$ und $\delta = 2,3$ ppm als Multipllett.

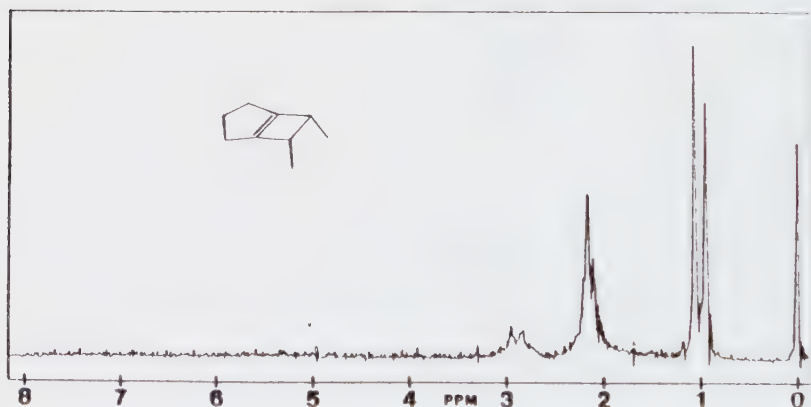


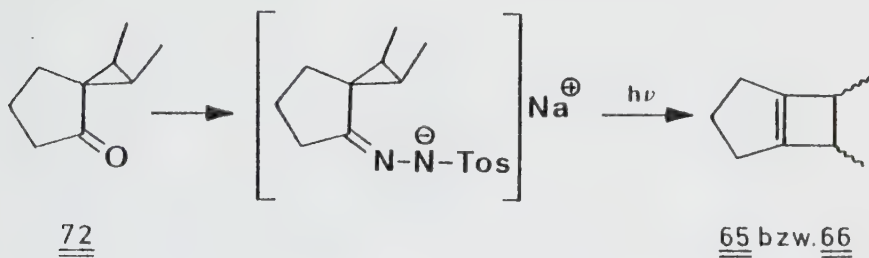
Abb. 17: 60 MHz-NMR-Spektrum von 65 (CCl_4 , TMS)

Führt man die Elektrolyse mit dem 1:9-Gemisch der Isomeren 70a und 70b durch, so entstehen nur Spuren des Olefins 65. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die elektrolytische Bisdecarboxylierung am Vierring nur möglich ist, wenn der Anhydridring nicht durch Substituenten abgeschirmt wird. Angesichts dieser Erkenntnis und der Tatsache, daß schon die Bildung von 65 nur mit geringer Ausbeute abläuft, würde von

dem Versuch einer analogen Darstellung des trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-ens (66) abgesehen.

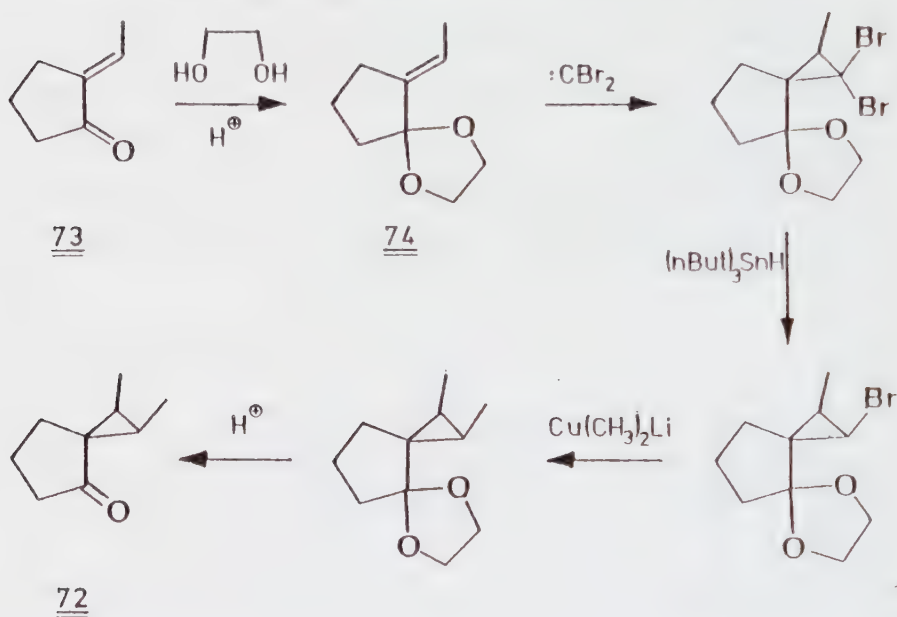
Versuche, das Anhydridgemisch 70a und 70b durch einen Grob-Abbau ²⁶⁾ mit Blei-IV-acetat in das Olefin 65 zu überführen, schlugen fehl.

In Analogie zu Arbeiten von KIRMSE und POOK ²⁸⁾ sollte die Synthese von 65 und 66 auch aus dem Spiroketon 72 über das entsprechende Tosylhydrazon möglich sein.

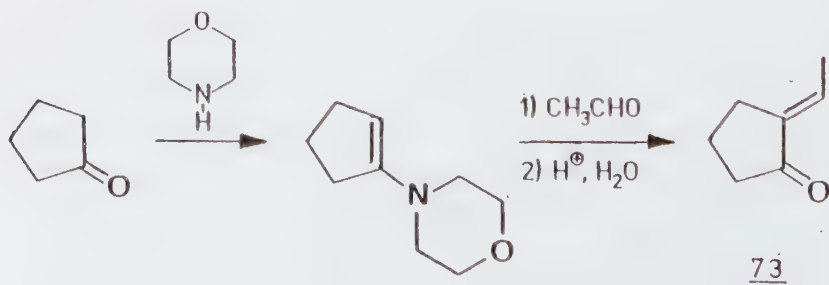


Für die Darstellung des Ketons 72 bietet sich die in Schema 13 wiedergegebene Reaktionsfolge an.

Schema 13: Geplante Reaktionsfolge zur Darstellung von 72



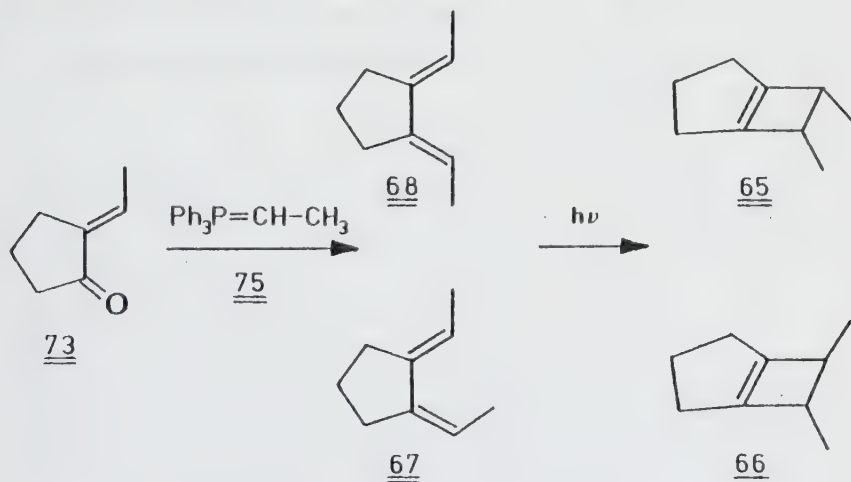
Das als Ausgangsmaterial benötigte 2-Ethylidencyclopentanon (73) kann in guten Ausbeuten nach einer Vorschrift von BIRKOFER ⁵⁶⁾ in 2 Stufen aus Cyclopentanon hergestellt werden.



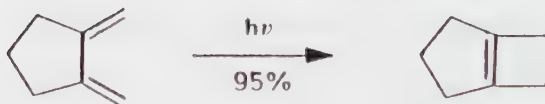
Die Synthese scheiterte jedoch bereits auf der ersten Stufe, da die Ketalisierung von 73 erhebliche Schwierigkeiten bereitete und 74 nicht in der für den weiteren Syntheseweg benötigten Menge dargestellt werden konnte.

Eine alternative Methode, um ausgehend von dem nun in großen Mengen zur Verfügung stehenden Keton 73 zu den gewünschten Olefinen 65 und 66 zu kommen, ist in Schema 14 skizziert.

Schema 14: Synthese von 65 und 66



Den kritischen Schritt dieser Synthese stellt die Wittig-Reaktion ⁵⁷⁾ dar, die mit konjugierten Ketonen im allgemeinen keine guten Erfolge zeigt. Der nachfolgende photochemische Ringschluß dagegen sollte unproblematisch sein. Eine entsprechende Photolyse des 1,2-Dimethylencyclopentans wurde von AUE ⁵⁸⁾ beschrieben und ergab in 95%iger Ausbeute Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en.



Die Umsetzung von 2-Ethylidencyclopentanon (73) mit dem Ylid 75, welches aus Triphenylethylphosphoniumbromid und Butyllithium hergestellt wurde, ergab in 15%iger Ausbeute ein Dien-Gemisch, welches die Isomeren 67 und 68 im Verhältnis 1 : 9 enthielt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde ein kleiner Teil des Isomerengemisches gaschromatographisch aufgetrennt.

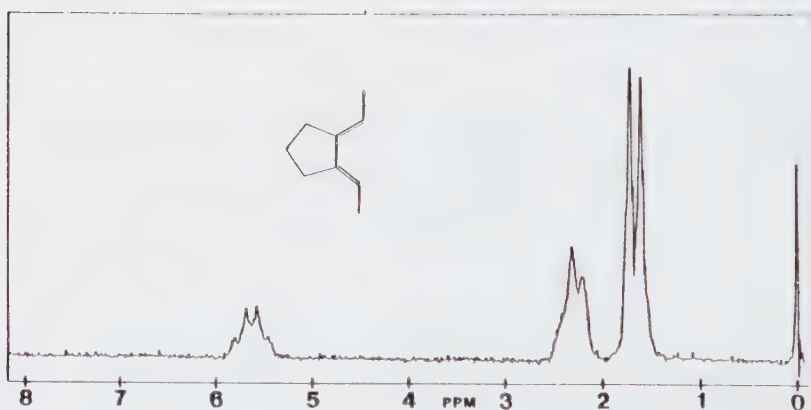


Abb. 18: 60 MHz-NMR-Spektrum von 68 (CCl_4 , TMS)

Das symmetrische E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68) zeigt in NMR-Spektrum (Abb. 18) ein Dublett für die beiden Methyl-

gruppen bei $\delta = 1,7$ ppm und ein Quartett der olefinischen Protonen bei $\delta = 5,75$ ppm. Die Kopplung zwischen diesen beiden Signalen beträgt $J_{H,H} = 6,5$ Hz. Die 6 Protonen des Fünfrings ergeben ein Multiplett zwischen $\delta = 2,1$ und $\delta = 2,6$ ppm.

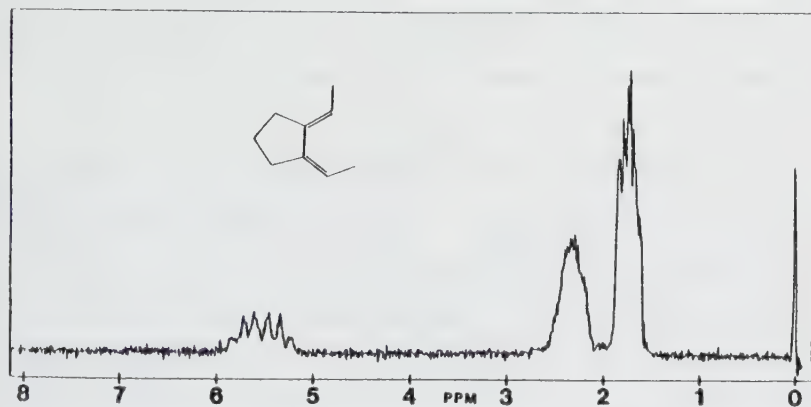


Abb. 19: 60 MHz-NMR-Spektrum von 67 (CCl_4 , TMS)

Im unsymmetrischen Z,E-1,2-Diethyldicyclopentan (67) fallen die Dubletts der jetzt verschiedenen Methylgruppen mit den beiden nicht allylischen Protonen des Fünfrings zusammen und ergeben ein Multiplett zwischen $\delta = 1,6$ und $\delta = 1,9$ ppm (Abb. 19). Die beiden olefinischen Wasserstoffe erscheinen als 2 überlagerte Quartetts bei $\delta = 5,4$ und $\delta = 5,65$ ppm. Das Signal zwischen $\delta = 2,1$ und $\delta = 2,6$ ppm ist den 4 allylischen Protonen zuzuordnen.

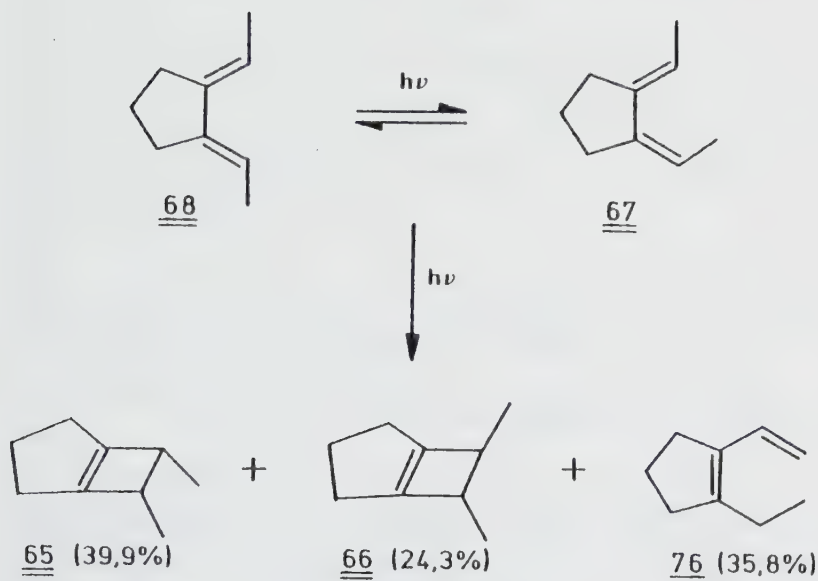
Die IR- und Massenspektren beider Verbindungen wiesen, wie nicht anders zu erwarten war, nur geringfügige Unterschiede auf.

Im UV-Spektrum absorbiert 68 bei $\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$ mit $\epsilon = 10000 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ und 67 bei $\lambda_{\text{max}} = 244 \text{ nm}$ mit $\epsilon = 11700 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$. Beide Absorptionen liegen in dem für exocyclische Diene üblichen Bereich ¹³⁾.

Für die nun folgende Photocyclisierung wurde das 9:1-Gemisch der isomeren 1,2-Diethylidencyclopentane 68 und 67 ohne vorherige Auftrennung eingesetzt. Die Bestrahlung erfolgte in 1%iger Pentan-Lösung bei einer Temperatur von etwa 0°C in einer Quarzapparatur. Als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Niederdruck-Lampe vom Typ 100W der Fa. Gräntzel. Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt.

Es zeigte sich, daß unter den Photolysebedingungen sehr schnell eine Isomerisierung 68 $\rightleftharpoons$ 67 bis zu einem Gleichgewichtsverhältnis von 1 : 5 stattfindet. Aus diesem Gemisch heraus entstanden dann im Laufe der weiteren Bestrahlung 3 Produkte, die nach gaschromatographischer Abtrennung anhand ihrer Spektren als die erwarteten Cyclisierungsprodukte 65 und 66 und als das Wasserstoffverschiebungsprodukt 76 des Z,E-Isomeren 67 identifiziert wurden (Schema 15).

Schema 15: Reaktionsverlauf der Photolyse von 67 und 68



Cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (65) zeigt im NMR-Spektrum (Abb. 17, S. 80) das Dublett der beiden Methylgruppen bei $\delta = 1,0$ ppm, während das entsprechende Signal beim trans-Isomeren 66 (Abb. 20) zu tieferem Feld verschoben ist ($\delta = 1,15$ ppm). Ein entgegengesetzter Gang ist bei den tertiären Protonen am Vierring zu beobachten. Das cis-Produkt 65 gibt bei $\delta = 2,9$ ppm Anlaß zu einem von den übrigen Ringprotonen des Moleküls deutlich abgesetzten Multipllett, während eine Verschiebung der entsprechenden Protonen zu höherem Feld im trans-Olefin 66 zu einer Überlappung mit den Wasserstoffen des Fünfringes zwischen $\delta = 2,0$ und $\delta = 2,4$ ppm führt.

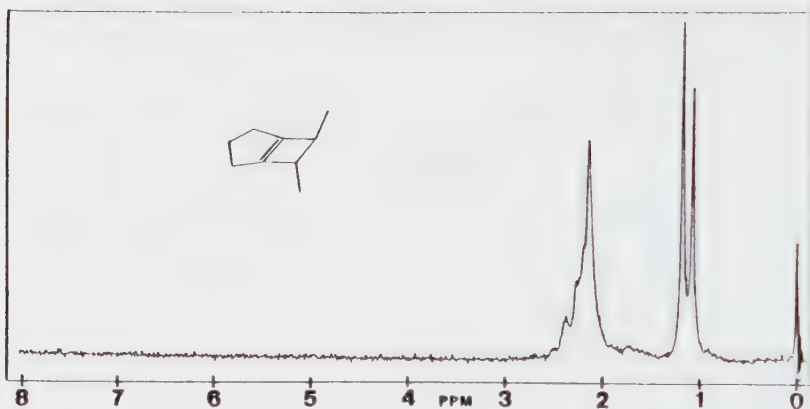


Abb. 20: 60 MHz-NMR-Spektrum von 66 (CCl_4 , TMS)

Ähnliche Verschiebungen wurden auch bei anderen vicinal substituierten Systemen wie 1,2-Dimethylen-3,4-dimethylcyclobutan und 3,4-Dimethylcyclobuten beobachtet ⁵⁹⁾.

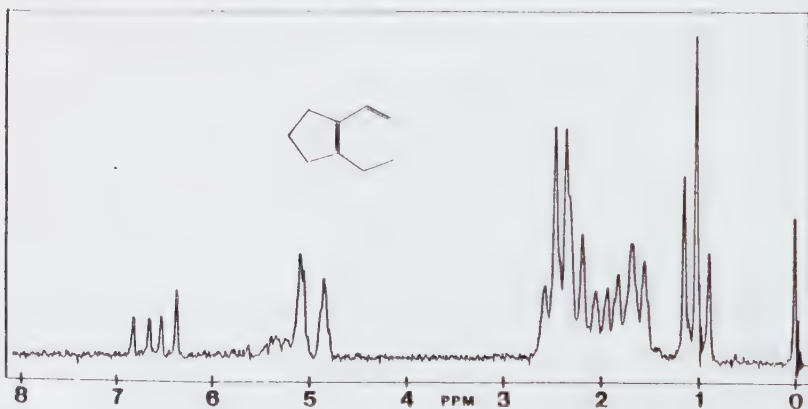


Abb. 21: 60 MHz-NMR-Spektrum von 76 (CCl_4 , TMS)

Im NMR-Spektrum des Wasserstoffverschiebungsproduktes

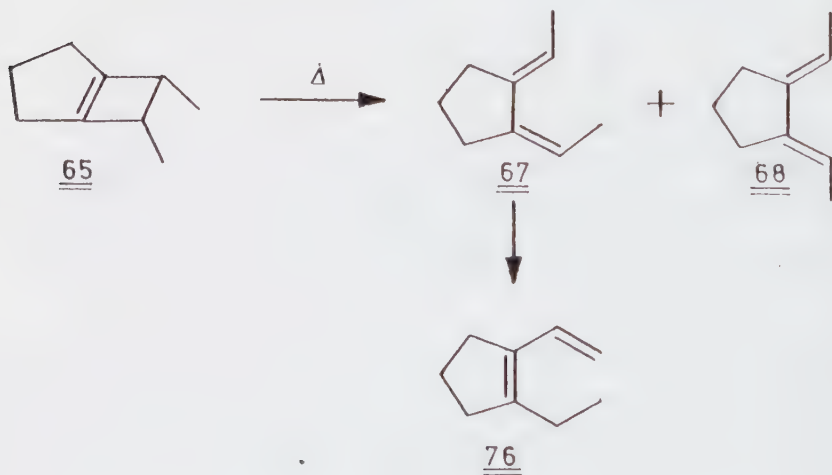
1-Ethyl-2-vinylcyclopenten (76) (Abb. 21) kann bei $\delta = 1,0$ ppm das Triplet der Ethylgruppe beobachtet werden. Das dazugehörige Quartett wird von den 6 Ringprotonen überlagert, die zwischen $\delta = 1,5$ und $\delta = 2,6$ ppm absorbieren. Bei $\delta = 4,95$ und $\delta = 6,6$ ppm erscheinen die Singale der Vinylgruppe als typisches Bild eines ABX-Systems ⁶⁰).

8.2. Thermische Cyclobuten-Ringöffnung von cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66)

Zur Untersuchung der Stereoselektivität ihrer Ringöffnung wurden die isomeren Cyclobutene 65 und 66 in der Gasphase thermolysiert. Die Reaktion erfolgte in der bereits bei den Thermolysen des Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-ens (18) beschriebenen Apparatur.

Um auch kleinste Mengen an "verbotenen" Öffnungsprodukten sicher nachweisen zu können, wurden die zur Thermolyse eingesetzten Verbindungen durch mehrfache gaschromatographische Reinigung auf eine Isomerenreinheit von $>99,99\%$ angereichert. Die Analyse der Produkte wurde gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischem Material durchgeführt. Die Verwendung zweier unterschiedlicher Säulen (Squalan, TCEP) sollte Fehlinterpretationen weitgehend ausschließen.

Die Ringöffnung des cis-Isomeren 65 wurde bei 3 Temperaturen zwischen 125°C und 200°C untersucht. Außer den beiden erwarteten E,E- (68) und Z,E- (67) 1,2-Diethylidencyclopentanen ließen sich abhängig von der Temperatur unterschiedliche Mengen des Wasserstoffverschiebungsproduktes 76 nachweisen. Durch entsprechende Thermolysen von 67 und 68 konnte sicher gestellt werden, daß nur das Z,E-Isomere 67 eine Wasserstoffverschiebung zu 76 eingeht, während das E,E-Dien 68 unter allen untersuchten Reaktionsbedingungen stabil war.



Die Ergebnisse der einzelnen Thermolysen sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10: Produkte der Thermolyse von 65

Thermolyse- Bedingungen	Umsatz [%]	Produkte			
		<u>67</u> [%]	<u>76</u> [%]	<u>68</u> [%]	
125°C/120min	45	98,76	0,97	0,27	
160°C/ 60min	100	93,67	5,91	0,42	
200°C/ 60min	100	33,15	66,25	0,61	

Zur Ausschaltung katalytischer Wandeffekte wurde die gesamte Thermolyseapparatur mehrfach silyliert, was jedoch keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Produkte zeigte. Man kann also davon ausgehen, daß die erhaltenen Ergebnisse nicht durch Sekundärreaktionen verfälscht sind.

Nimmt man für die "erlaubte" konrotative und für die "verbotene" disrotative Reaktion gleiche A-Faktoren an, so ergibt sich aus dem Anteil des "verbotenen" Produktes 68 gemäß

$$\Delta \Delta G^\ddagger = R \cdot T \cdot \ln(k_1/k_2) \quad (5)$$

eine mittlere Differenz der Aktivierungs-Gibbs-Energien von

$$\Delta \Delta G^\ddagger_{160^\circ\text{C}} = 4,7 \text{ kcal/mol} \quad (19,7 \text{ kJ/mol})$$

Die Thermolyse des trans-Olefins 66 erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die des cis-Isomeren 65 und führte auch zu identischen Produkten (Tabelle 11).

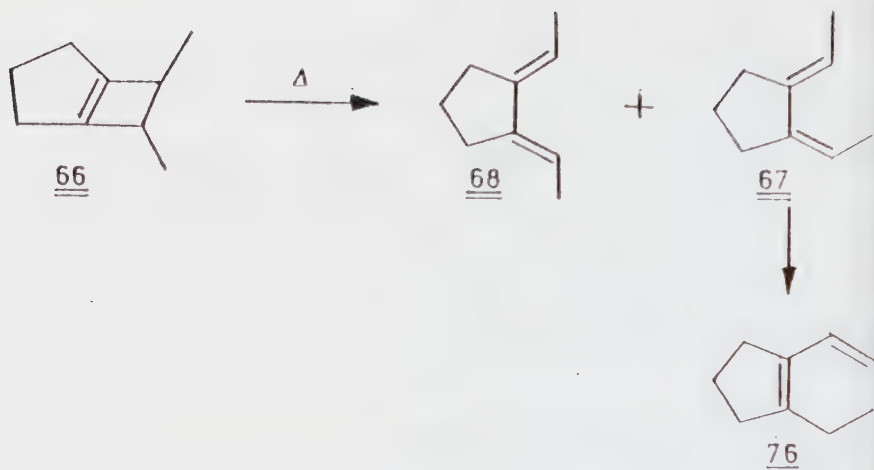


Tabelle 11: Produkte der Thermolyse von 66

Thermolyse- Bedingungen	Umsatz [%]	Produkte			
		<u>68</u>	[%]	<u>67</u>	[%]
125°C/30min	100	99,95		0,05	--
160°C/10min	100	99,94		0,06	--
200°C/10min	100	99,93		0,03	0,04

Aus dem Anteil der "verbotenen" Produkte 67 und 76 ergibt sich hier als Differenz der Aktivierungs-Gibbs-Energien ein Wert von

$$\Delta\Delta G_{160^\circ\text{C}}^\ddagger = 6,4 \text{ kcal/mol} \quad (26,8 \text{ kJ/mol})$$

Der Unterschied von 1,7 kcal/mol (7,1 kJ/mol) zwischen den $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werten von 65 und 66 kann auf die sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppen zurückgeführt werden, die den "verbotenen" disrotativen Prozeß im cis-Isomeren 65 erleichtern

sollten. Ein ähnlicher, jedoch entgegengesetzt gerichteter Effekt kann auch für die "erlaubte" Ringöffnung angenommen werden, was beim cis-Dien 65 zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie relativ zu der entsprechenden Reaktion des Grundkörpers 25 führen sollte. Um diese Folgerung überprüfen zu können, mußten die Aktivierungsparameter der electrocyclischen Ringöffnung von 65 und 66 bestimmt werden.

8.3. Kinetik der Gasphasenthermolyse von cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66)

Die Thermolyse der substituierten Cyclobutene 65 und 66 wurde in einem 20l-Heißluftthermostaten mit unmittelbar angeschlossenem gaschromatographischen Analysensystem durchgeführt ⁶¹⁾. Durch diese Anordnung war es möglich, den Reaktionsverlauf zu verfolgen, ohne die Substanz jedesmal auskondensieren zu müssen.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurden je 100µl einer 10%igen Lösung von 65 bzw. 66 in Cyclohexan in den evakuierten Ofen injiziert und der Verlauf der Ringöffnung in bestimmten Zeitabständen durch direkte Probenahme aus der Gasphase analysiert.

Die Valenzisomerisierung des cis-Dimethyl-Derivates 65 wurde bei 6 Temperaturen im Bereich von 100°C bis 150°C und einem Druck von ca. 1 Torr verfolgt. Unter diesen Bedingungen ver-

lief die Reaktion streng nach einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz 1. Ordnung. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstanten der elektrocyclischen Ringöffnung von 65

Temp. [°C]	$10^5 k \text{ [s}^{-1}\text{]}$
103,58	0,7339
114,27	2,464
124,80	7,510
133,87	18,82
145,60	57,95
154,06	129,9

Die entsprechende Arrhenius-Auftragung, $\ln k$ gegen $1/T$ (Abb. 22) ergibt folgende Aktivierungsparameter der Reaktion:

$$E_a = 32,70 \pm 0,08 \text{ kcal/mol}$$

$$(136,69 \pm 0,33 \text{ kJ/mol})$$

$$A = (6,87 \pm 0,77) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

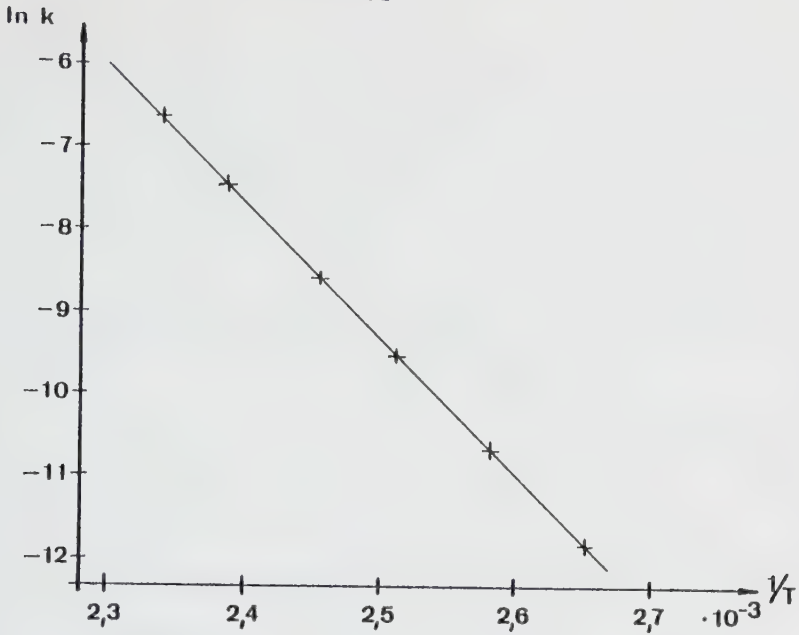


Abb. 22: Arrhenius-Diagramm der elektrocyclischen Ringöffnung von 65

Aus diesen Werten folgt für eine mittlere Meßtemperatur von 130°C :

$$\Delta H_{130^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 32,51 \text{ kcal/mol} \quad (135,89 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta S_{130^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 2,19 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad} \quad (9,16 \text{ J/mol} \cdot \text{grad})$$

$$\Delta G_{130^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 31,63 \text{ kcal/mol} \quad (132,19 \text{ kJ/mol})$$

Die entsprechende Kinetik der trans-Dimethyl-Verbindung 66 wurde im Bereich von 60°C bis 135°C bei 8 Temperaturen untersucht und ergab die in Tabelle 13 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 13: Geschwindigkeitskonstanten der elektrocyclischen Ringöffnung von 66

Temp. [°C]	$10^5 k \text{ [s}^{-1}\text{]}$
60,80	0,4315
70,34	1,439
80,85	5,211
92,21	18,78
102,06	53,28
111,99	145,1
122,27	393,4
135,27	1240

Das Arrhenius-Diagramm dieser Werte (Abb. 23) führte zu folgenden Aktivierungsparametern:

$$E_a = 29,02 \pm 0,04 \text{ kcal/mol}$$

$$(121,30 \pm 0,16 \text{ kJ/mol})$$

$$A = (4,32 \pm 0,28) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

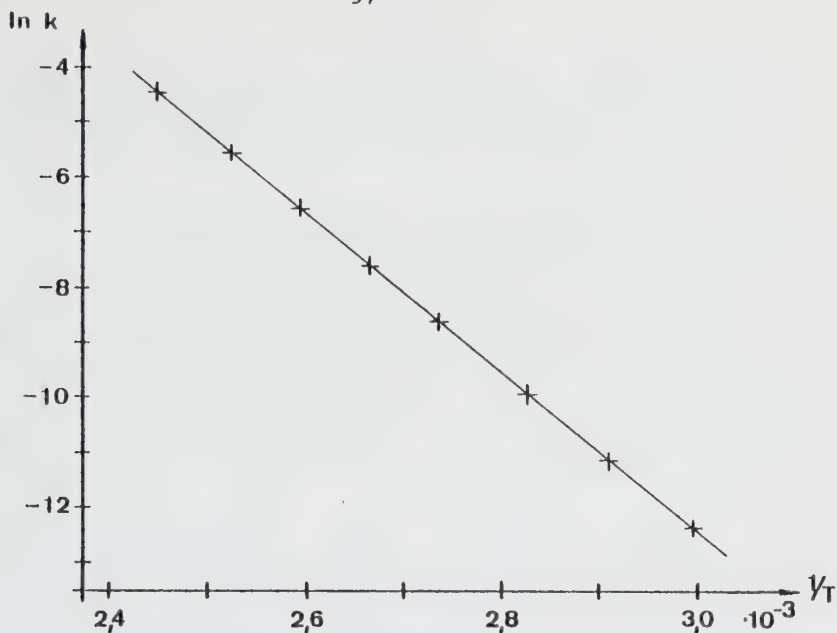


Abb. 23: Arrhenius-Diagramm der elektrocyclischen Ring-
öffnung von 66

Für eine mittlere Meßtemperatur von 97°C ergibt sich daraus:

$$\Delta H_{97^\circ\text{C}}^\ddagger = 28,28 \text{ kcal/mol} \quad (118,22 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta S_{97^\circ\text{C}}^\ddagger = 1,44 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad} \quad (6,01 \text{ J/mol}\cdot\text{grad})$$

$$\Delta G_{97^\circ\text{C}}^\ddagger = 27,75 \text{ kcal/mol} \quad (116,00 \text{ kJ/mol})$$

Die cis-Dimethyl-Verbindung 65 besitzt also eine gegenüber dem Grundkörper 25 um 1,15 kcal/mol (4,8 kJ/mol) höhere Aktivierungsenergie, während die entsprechende Schwelle im trans-Dimethyl-Isomeren 66 gegenüber 25 um 2,54 kcal/mol (10,6 kJ/mol)

erniedrigt ist. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden bei analogen Systemen (Tabelle 14).

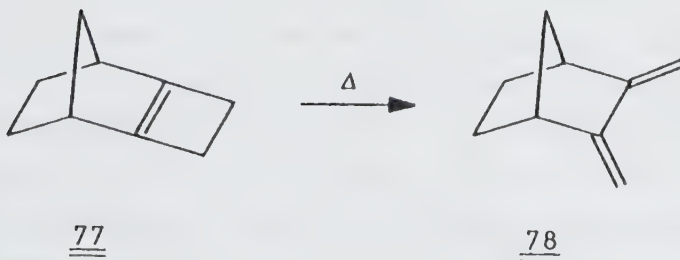
Tabelle 14: Aktivierungsenergien der Ringöffnung in
3,4-Stellung disubstituierter Cyclobutene

Reaktion	$E_a \begin{bmatrix} \text{kcal/mol} \\ \text{(kJ/mol)} \end{bmatrix}$	lit.
	36,04 (150,65)	62)
	37,36 (156,16)	63)
	33,59 (140,41)	63)
	25 (104,50)	64)
	21 (87,78)	64)
	39,9 (166,78)	65)
	36,9 (154,24)	66)
	34,8 (145,46)	66)

9. Stereochemie der thermischen Valenzisomerisierung des
Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-ens (77)

Aus den zuvor beschriebenen Experimenten wird ersichtlich, daß eine Erhöhung der Ringspannung im Cyclobuten durch Überbrückung der 1,2-Positionen beim Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (25) zu einer deutlichen Absenkung der Aktivierungsbarriere für die "verbotene" disrotative Ringöffnung führt, während die "erlaubte" konrotative Öffnung kaum durch Spannungseffekte beeinflusst wird.

Ein gegenüber dem Bicyclus 25 noch stärker gespanntes Cyclobuten sollte das von AUE ⁵⁸⁾ beschriebene Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (77) sein, das bei der Thermolyse zum 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]-heptan (78) öffnet.



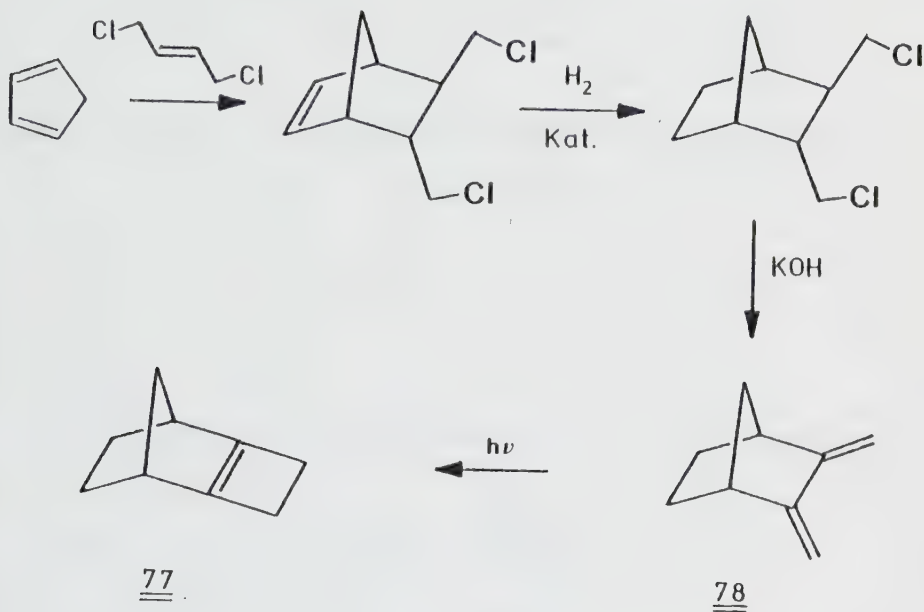
9.1. Hydrierwärme und Kinetik der Gasphasenthermolyse
des Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-ens (77)

Eine weitere Erhöhung der Ringspannung im tricyclischen Cyclobuten 77 gegenüber dem Bicyclus 25 sollte sich in einem Ansteigen der entsprechenden Hydrierwärme ausdrücken. LENNARTZ ⁵⁴⁾ bestimmte diesen Wert zu 44,95 kcal/mol (187,9 kJ/mol). Das bedeutet, daß dieses Olefin noch einmal um 4,1 kcal/mol (17 kJ/mol) gespannter ist als das Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (25). In Analogie zu den Befunden am [3.2.0]-System sollte also die Aktivierungsschwelle der disrotativen Ringöffnung von 77 weiter gesenkt werden. Dagegen ist für die konrotative Reaktion kein Effekt zu erwarten, so daß sich hier ein E_a -Wert von etwa 31 kcal/mol (130 kJ/mol) ergeben sollte.

Eine von AUE ⁵⁸⁾ für die Öffnung von 77 bestimmte Aktivierungsenergie von 26,6 kcal/mol (111,2 kJ/mol) weicht stark von diesem Erwartungswert ab. AUE führte seine Messungen in Lösung durch und verfolgte die Reaktion NMR-spektroskopisch. Einen Fehler gaben die Autoren nicht an.

Da aus verschiedenen Versuchen bekannt war, daß 77 in Lösung stark zur Polymerisation neigt, könnte der von AUE angegebene E_a -Wert verfälscht sein, und wir hielten es für ratsam, die Kinetik der Ringöffnung von 77 in der Gasphase zu untersuchen. 77 wurde photochemisch aus dem Dien 78 hergestellt ⁵⁸⁾, welches gut aus Cyclopentadien und trans-1,4-Dichlorbut-2-en zugänglich ist ⁶⁷⁾ (Schema 16).

Schema 16: Synthese des tricyclischen Cyclobutens 77



Da sich das Olefin 77 als sehr luftempfindlich erwies, mußte die gesamte Aufarbeitung des Photolyserohgemisches unter Schutzgas (Argon) erfolgen. Die Feinabtrennung wurde gaschromatographisch durchgeführt.

Zur Thermolyse von 77 wurde die gleiche Apparatur benutzt wie zuvor bei der Umlagerung der Olefine 65 und 66. Für jede Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstanten wurden 100 μ l einer 10%igen Lösung von 77 in Cyclohexan in den Ofen injiziert. Probenahme und gaschromatographische Analyse erfolgten direkt aus der Gasphase.

Die Verfolgung der Reaktion bei 8 Temperaturen im Bereich von 92°C bis 165°C ergab die in Tabelle 15 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 15: Geschwindigkeitskonstanten der elektrocyclischen Ringöffnung von 77

Temp. [°C]	$10^5 k \text{ [s}^{-1}\text{]}$
92,38	0,8614
102,91	2,868
113,84	8,963
124,01	25,63
135,72	80,48
146,05	195,9
156,73	513,1
165,15	994,0

Aus der graphischen Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ (Abb. 24) lassen sich folgende Aktivierungsparameter der Reaktion berechnen:

$$E_a = 30,89 \pm 0,08 \text{ kcal/mol} \\ (129,12 \pm 0,33 \text{ kJ/mol})$$

$$A = (2,57 \pm 0,30) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

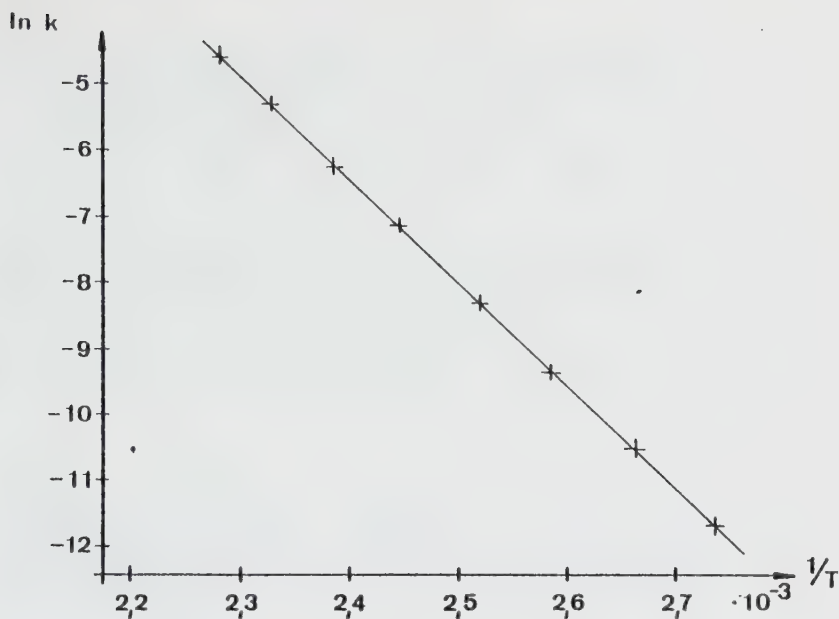


Abb. 24: Arrhenius-Diagramm der elektrocyclischen Ring-
öffnung von 77

Nach der Theorie des Übergangszustandes erhält man hieraus
für eine mittlere Temperatur von 128°C:

$$\Delta H_{128^\circ\text{C}}^\ddagger = 30,08 \text{ kcal/mol} \quad (125,75 \text{ kJ/mol})$$

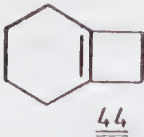
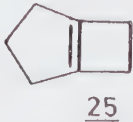
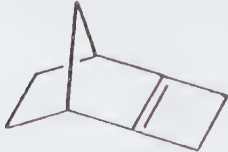
$$\Delta S_{128^\circ\text{C}}^\ddagger = 0,25 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad} \quad (1,04 \text{ J/mol} \cdot \text{grad})$$

$$\Delta G_{128^\circ\text{C}}^\ddagger = 29,98 \text{ kcal/mol} \quad (125,33 \text{ kJ/mol})$$

Die in der Gasphase bestimmte Aktivierungsenergie von 30,89 kcal/mol (129,12 kJ/mol) ist somit um 4,29 kcal/mol (17,9 kJ/mol) höher als der von AUE in Lösung bestimmte Wert 58).

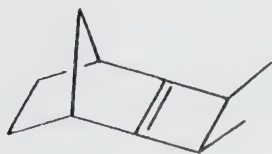
Der gefundene E_a -Wert der Ringöffnung von 77 bestätigt die Hypothese, daß die Aktivierungsenergie für die konrotative Reaktion nur sehr wenig von der Spannung des Cyclobutens abhängt (Tabelle 16).

Tabelle 16: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der elektrocyclischen Ringöffnung von der Spannung einiger Cyclobutene

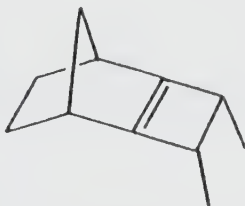
Cyclobuten	rel. Spannung [kcal/mol]	E_a [kcal/mol]	Lit.
 <u>44</u>	$\equiv 0$	32,7	54) 58)
 <u>25</u>	11,27	31,6	54) 50)
 <u>77</u>	15,37	30,9	54) diese Arbeit

9.2. Synthese von cis- (79) und trans-3,4-Dimethyl-
tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (80)

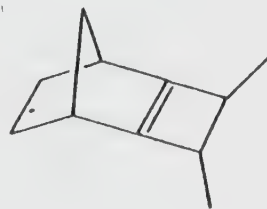
Um nun auch die Aktivierungsenergie der "verbotenen" disrotativen Ringöffnung des Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-ens (77) bestimmen zu können, muß die Stereoselektivität der Reaktion untersucht werden. Dazu sollten die 3 isomeren Dimethyl-Derivate 79a, 79b und 80 geeignet sein.



79a



79b

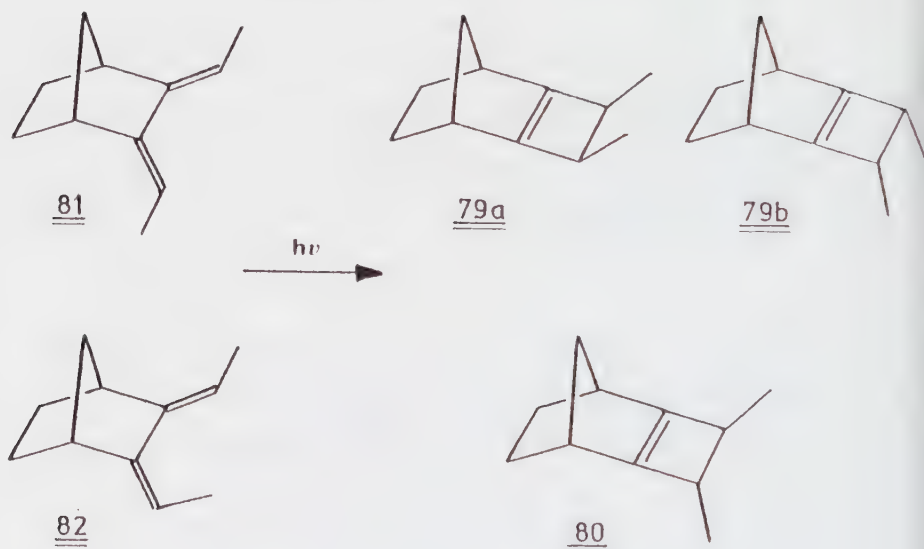


80

Konrotative und disrotative Ringöffnung haben hier unterschiedliche stereochemische Konsequenzen, so daß aus den Anteilen der entsprechenden Öffnungsprodukte die Differenz der Aktivierungs-Gibbs-Energien beider Reaktionswege berechnet werden kann.

In Analogie zum Grundkörper 77 sollte die Darstellung von 79 und 80 durch photochemischen Ringschluß aus den Diethyliden-Verbindungen 81 und 82 möglich sein (Schema 17).

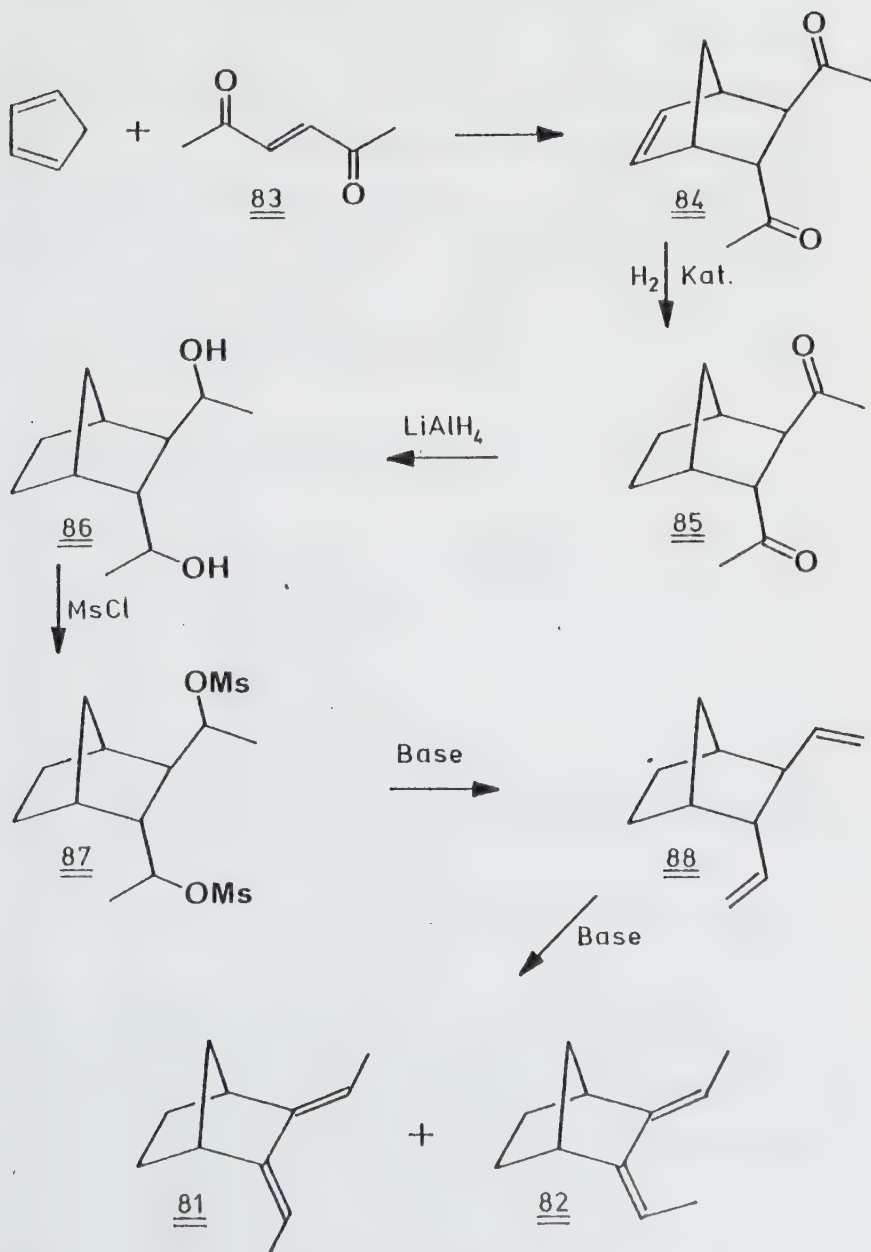
Schema 17: Darstellung der Olefine 79 und 80



Zur Synthese der Diethyliden-Verbindungen 81 und 82 bietet sich der in Schema 18 skizzierte Weg an.

Ausgehend von Cyclopentadien und 3-Hexen-2,5-dion (83)⁶⁸⁾ sollte durch Diels-Alder-Reaktion das bicyclische Diketon 84 darstellbar sein, das nach katalytischer Hydrierung und Reduktion mit Lithiumalanat das Diol 86 liefern sollte, dessen Methansulfonsäureester 87 eine Eliminierung zur Divinylverbindung 88 erwarten läßt. 88 sollte sich nach HEIMBACH⁶⁹⁾ unter basischen Bedingungen in die konjugierten Diene 81 und 82 umlagern. Einen analogen Syntheseweg benutzte HILTERHAUS^{59e)} zur Darstellung der entsprechenden 7,7-Dimethoxy-Derivate.

Schema 18: Synthese der isomeren Diene 81 und 82



Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und trans-3-Hexen-2,5-dion (83) verlief in nahezu quantitativer Ausbeute. Das alleinige Produkt der Reaktion konnte aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften als das trans-5,6-Diacetyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (84) identifiziert werden.

Das NMR-Spektrum (Abb. 25) zeigt als charakteristische Signale die Singulets der beiden unterschiedlichen Methylgruppen bei $\delta = 2,05$ und $\delta = 2,15$ ppm. Die olefinischen Protonen erscheinen als Multipllett zwischen $\delta = 5,8$ und $\delta = 6,5$ ppm.

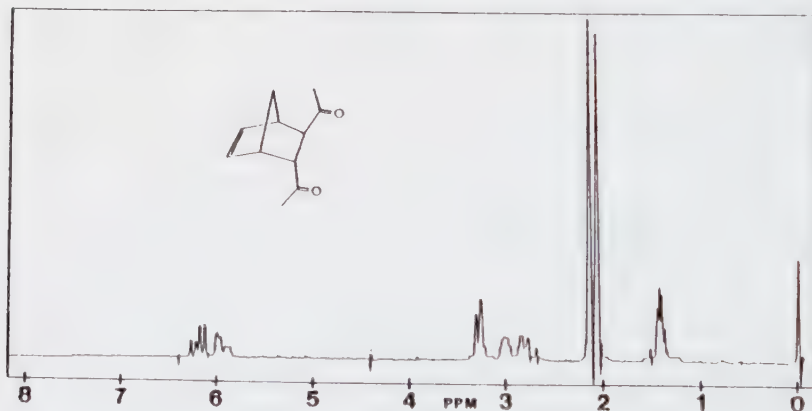


Abb. 25: 60 MHz-NMR-Spektrum von 84 (CCl_4 , TMS)

Die katalytische Hydrierung von 84 mit Palladium/Aktivkohle in Eisessig führte in 96%iger Ausbeute zu trans-2,3-Diacetyl-bicyclo[2.2.1]-heptan (85), dessen NMR-Spektrum in Abb. 26 wiedergegeben ist.

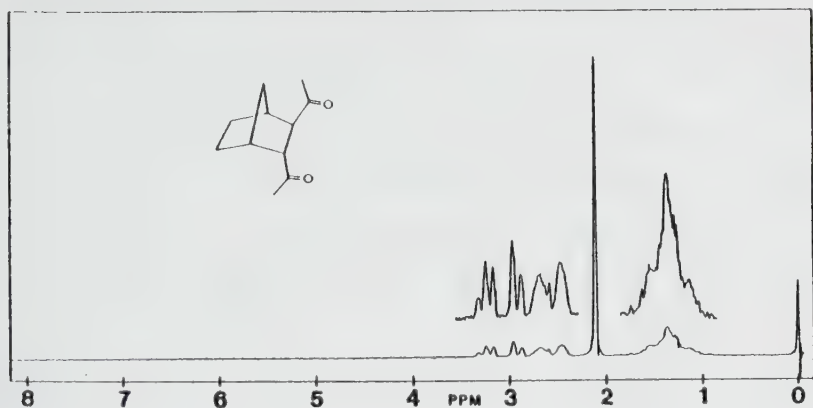


Abb. 26: 60 MHz-NMR-Spektrum von 85 (CCl_4 , TMS)

Es fällt auf, daß die beiden Methylgruppen im Gegensatz zur Verbindung 84 nun zu einem Singulett zusammenfallen, was auf die jetzt fehlende Wechselwirkung einer Acetylgruppe mit der Doppelbindung in 84 zurückzuführen ist.

Sowohl die Reduktion des Diketons 85 mit Lithiumalanat als auch die Veresterung des erhaltenen Diols 86 mit Methansulfonsäurechlorid zum Dimesylat 87 verliefen in Ausbeuten von mehr als 95%.

Die basische Eliminierung von 87 mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid führte bei Temperaturen unter 40°C in ca. 80%iger Ausbeute zu trans-2,3-Divinyl-bicyclo[2.2.1]-heptan (88), das sich an seinem charakteristischen NMR-Spektrum (Abb. 27) zu erkennen gibt.

Die beiden Vinylgruppen zeigen das typische Bild eines ABX-Systems, dessen AB-Teil zwischen $\delta = 4,7$ und $\delta = 5,2$ ppm und dessen X-Teil zwischen $\delta = 5,4$ und $\delta = 6,0$ ppm absorbiert. Die Brückenköpfe bilden zusammen mit den beiden allylischen Protonen ein Multiplett zwischen $\delta = 2,0$ und $\delta = 2,4$ ppm, während die übrigen 6 Protonen des Moleküls zu einem breiten Signal zwischen $\delta = 1,0$ und $\delta = 2,0$ ppm Anlaß geben.

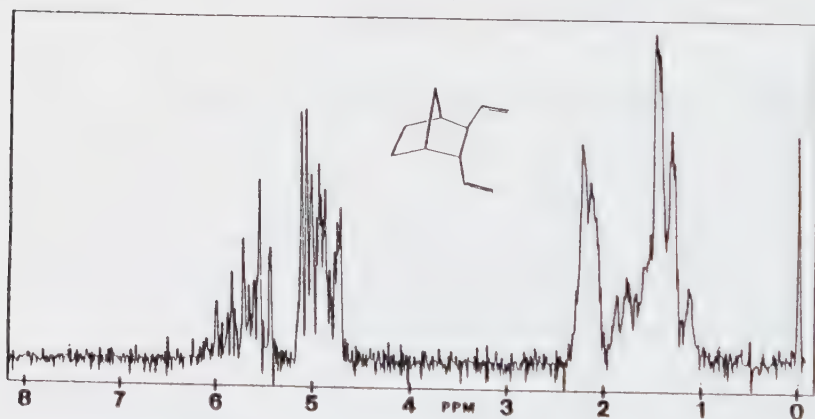


Abb. 27: 60 MHz-NMR-Spektrum von 88 (CCl_4 , TMS)

Die Isomerisierung der Divinylverbindung 88 wurde mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid bei Temperaturen um 60°C durchgeführt und ergab in quantitativer Ausbeute ein 5:1-Isomerengemisch der Diene 81 und 82, die gaschromatographisch trennbar waren.

Die strukturelle Zuordnung erfolgte über die NMR-Spektren der Verbindungen (Abb. 28 und 29).

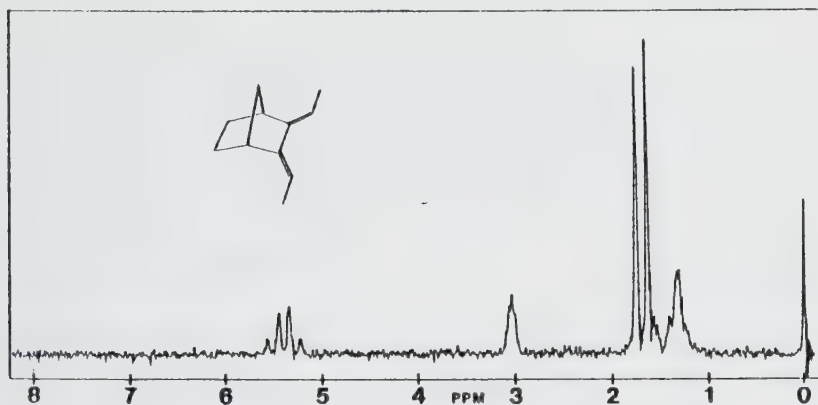


Abb. 28: 60 MHz-NMR-Spektrum von **81** (CCl_4 , TMS)

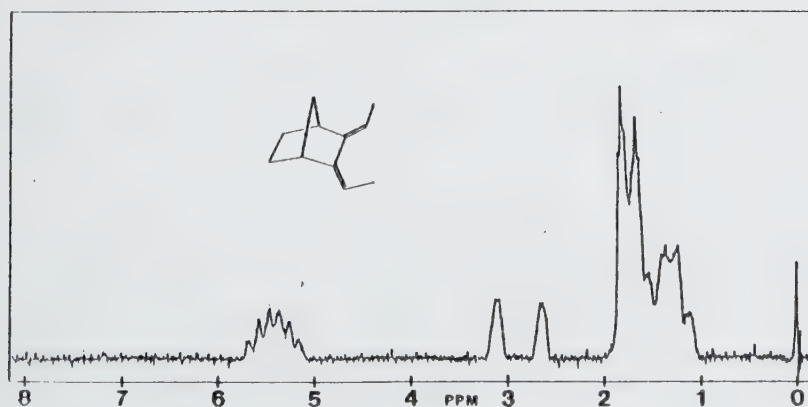


Abb. 29: 60 MHz-NMR-Spektrum von **82** (CCl_4 , TMS)

E,E-2,3-Diethyliden-bicyclo[2.2.1]-heptan (81) zeigt bei $\delta = 1,7$ ppm das Dublett der beiden Methylgruppen, die mit $J_{H,H} = 6,5$ Hz mit den olefinischen Protonen koppeln, welche bei $\delta = 5,4$ ppm als Quartett erscheinen.

Im Z,E-Isomeren 82 sind die Methylgruppen nicht mehr gleich und ergeben demzufolge 2 Dubletts zwischen $\delta = 1,65$ und $\delta = 1,95$ ppm, die durch Fernkopplungen noch weiter aufgespalten sind. Im olefinischen Teil des Spektrums erscheinen entsprechend bei $\delta = 5,3$ und $\delta = 5,5$ ppm zwei sich überlagernde Quartetts.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Strukturzuordnung ergibt sich aus den UV-Spektren der Verbindungen:

$$\underline{81} : \quad \lambda_{\max} = 253 \text{ nm} \quad \epsilon = 13500 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$$

$$\underline{82} : \quad \lambda_{\max} = 245 \text{ nm} \quad \epsilon = 14800 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$$

Wie bei den entsprechenden Diethylidencyclopentanen 67 und 68 absorbiert auch hier das Z,E-Isomere (82) bei kürzerer Wellenlänge.

Im Hinblick auf den großen Trennaufwand wurde für die Photocyclisierung das 5:1-Gemisch der Diene 81 und 82 eingesetzt. Die Bestrahlung erfolgte in 0,5%iger Pentan-Lösung in einer Quarz-Apparatur mit Hilfe einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe des Typs 100W der Fa. Gräntzel. Die Temperatur des Reaktors wurde zwischen -5°C und 0°C gehalten. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt.

Ähnlich wie bei der Bestrahlung von Z,E- (67) und E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68) war auch der Cyclisierung der Diene 81 und 82 eine gegenseitige Isomerisierung vorgeschaltet, die sehr schnell zu einem Gleichgewicht führte, das 27% des E,E- und 73% des Z,E-Isomeren enthält.

Aus diesem Gemisch heraus entstanden im wesentlichen 3 Produkte (79, 80 und 89), die gaschromatographisch abgetrennt und spektroskopisch identifiziert werden konnten (Schema 19).

Schema 19: Reaktionsverlauf der Photolyse von 81 und 82

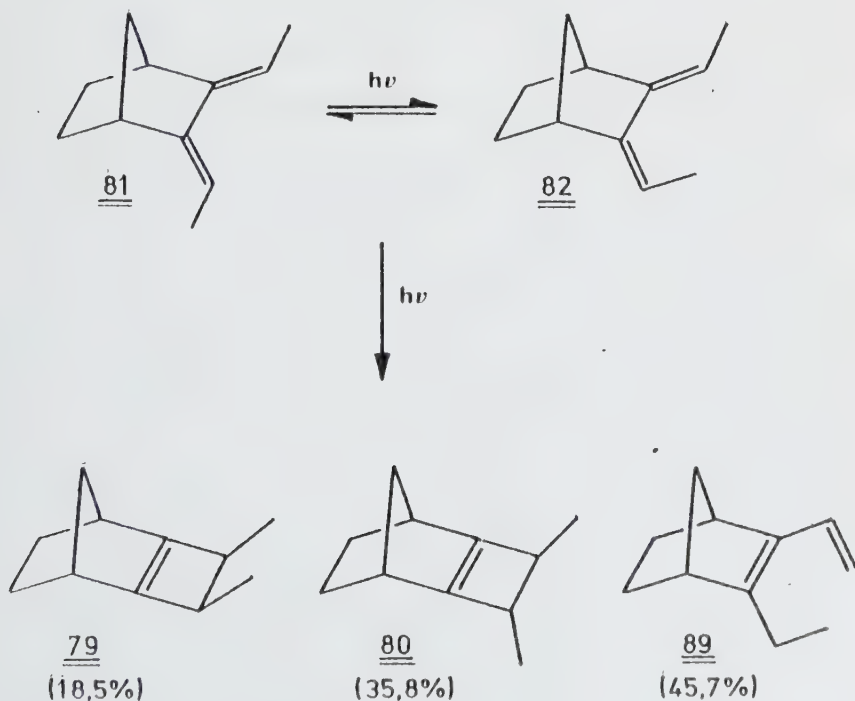


Abb. 30 gibt das NMR-Spektrum des *cis*-3,4-Dimethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-ens (79) wieder.

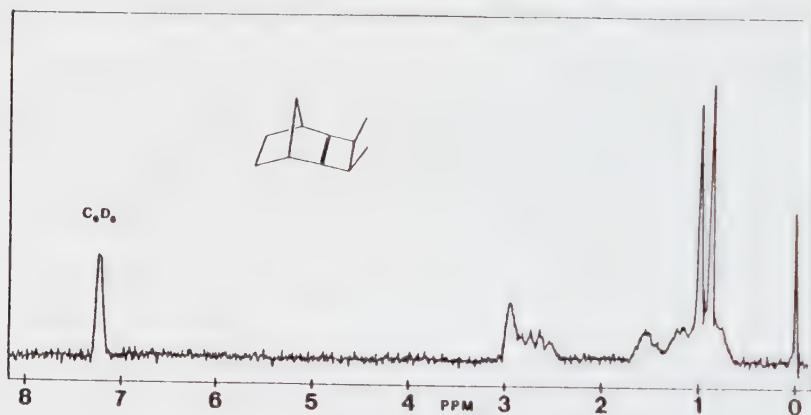
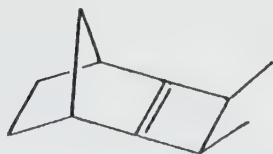


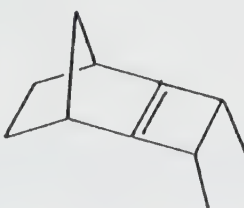
Abb. 30: 60 MHz-NMR-Spektrum von 79 (C_6D_6 , TMS)

Die beiden Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0,95$ ppm als Dublett und koppeln mit $J_{H,H} = 7$ Hz mit den tertiären Protonen am Vierring, die bei $\delta = 2,7$ ppm ein Quartett bilden. Die Brückenkopfprotonen zeigen ein Multiplett bei $\delta = 2,95$ ppm. In Analogie zum Grundkörper 77⁵⁸⁾ können das Signal bei $\delta = 1,55$ ppm den Protonen der Einerbrücke und die Multipletts bei $\delta = 0,85$ und $\delta = 1,25$ ppm den exo-endo-Wasserstoffen der Zweierbrücke zugeordnet werden.

Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen syn-cis- und anti-cis-Isomeren 79a und 79b ist nicht möglich, ist aber auch für die nachfolgenden Untersuchungen ohne Bedeutung.



79a



79b

Das isomere trans-3,4-Dimethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (80) zeigt im NMR-Spektrum (Abb. 31) 2 Dubletts bei $\delta = 1,05$ und $\delta = 1,30$ ppm für die beiden verschiedenen Methylgruppen, was einer Tieffeldverschiebung gegenüber dem cis-Isomeren 79 entspricht. Eine dazu korrespondierende Hochfeldverschiebung erfahren die beiden tertiären Vierringprotonen, die bei $\delta = 2,2$ ppm ein Quartett bilden. Dieser Effekt ist schon von anderen cis-trans-Isomeren bekannt ⁵⁹⁾. Die übrigen Wasserstoffe zeigen ähnliche Verschiebungen wie die des cis-Isomeren 79.

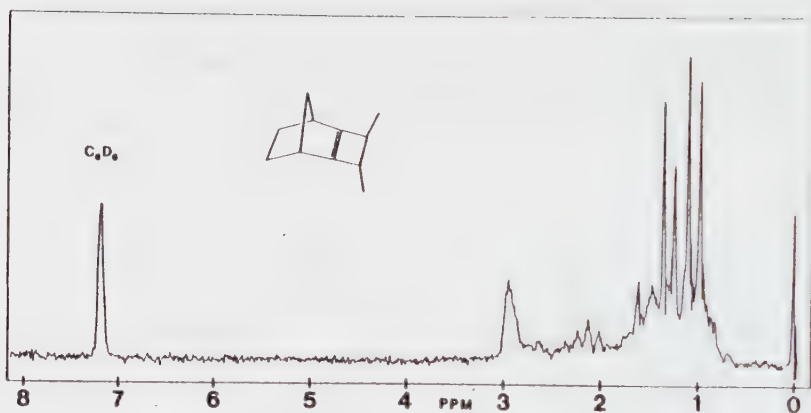


Abb. 31: 60 MHz-NMR-Spektrum von 80 (C_6D_6 , TMS)

Das Hauptprodukt der Photolyse erwies sich als das 1,5-Wasserstoff-Verschiebungsprodukt 89 des als Ausgangsmaterial eingesetzten Z,E-Diens 82.

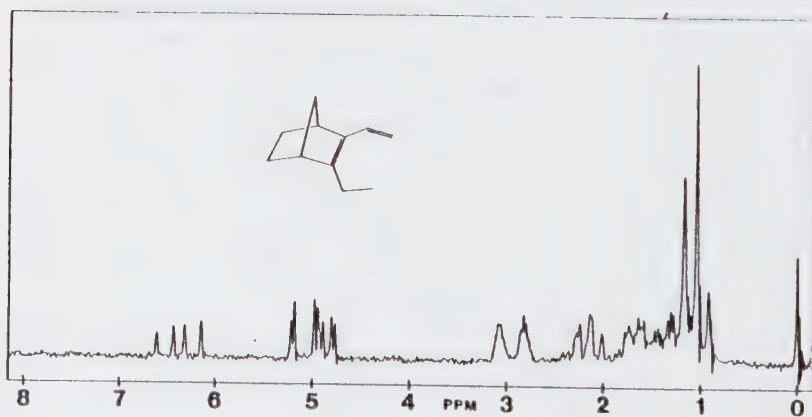


Abb. 32: 60 MHz-NMR-Spektrum von 89 (CCl_4 , TMS)

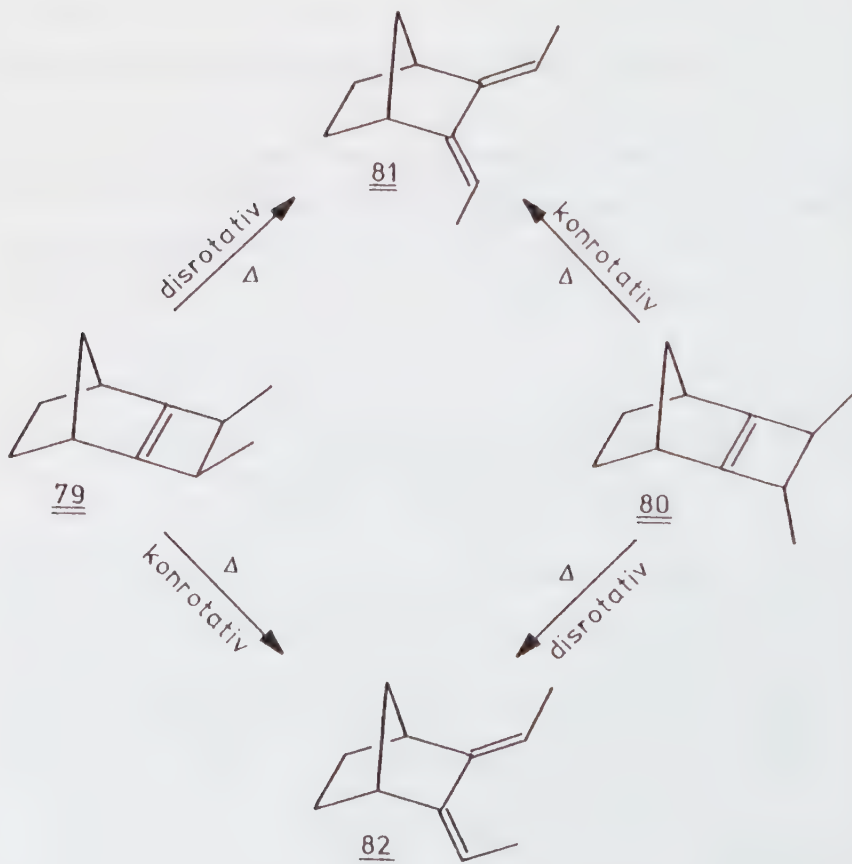
Im NMR-Spektrum der Substanz (Abb. 32) erkennt man deutlich Triplet und Quartett der Ethylgruppe bei $\delta = 1,05$ und $\delta = 2,2$ ppm sowie das ABX-System der Vinylgruppe bei $\delta = 4,8$ bis $\delta = 5,3$ ppm und $\delta = 6,1$ bis $\delta = 6,6$ ppm. Die Signale der Brückenköpfe erscheinen bei $\delta = 2,85$ und $\delta = 3,05$ ppm als Multipletts.

In einer Ausbeute von weniger als 1% konnte noch ein viertes Produkt nachgewiesen werden, das sich wie das cis-Isomere 79 bei der Flow-Thermolyse im Injektorblock des Gaschromatographen in das Z,E-Dien 82 umlagerte. Aus diesem Verhalten kann geschlossen werden, daß es sich um das zweite mögliche cis-Dimethyl-Derivat (79a oder 79b) handelte. Eine präparative Abtrennung mit nachfolgendem spektroskopischen Nachweis war jedoch im Hinblick auf die zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht durchführbar.

9.3. Thermolyse von cis- (79) und trans-3,4-Dimethyl- tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (80)

Die thermische Valenzisomerisierung der Cyclobutene 79 und 80 erfolgte in der bereits bei der Umlagerung der Homologen 65 und 66 beschriebenen Apparatur. Die für die Thermolyse eingesetzten Diene wurden durch wiederholte gaschromatographische Trennung auf eine Isomerenreinheit von $>99,98\%$ angereichert.

Bei Temperaturen zwischen 93°C und 150°C wurden je 100µl einer 1%igen Lösung von 79 bzw. 80 in Pentan in das Thermolysesystem eingespritzt, wobei sich ein Druck von ca. 1,5 Torr einstellte. Nach Reaktionszeiten von 25 bis 100 Minuten wurden die Produkte auskondensiert und gaschromatographisch auf 3 verschiedenen Säulen analysiert. Die Zuordnung geschah durch Retentionszeitenvergleich mit authentischem Material. Als alleinige Produkte der Umlagerung konnten die erwarteten Diene 81 und 82 identifiziert werden.



Um eine wechselseitige Isomerisierung $\underline{81} \rightleftharpoons \underline{82}$ sicher ausschalten zu können, wurden diese Diene den gleichen Thermolysebedingungen unterworfen. Beide Verbindungen erwiesen sich unter diesen Bedingungen als absolut stabil.

Ausgehend vom cis-Isomeren $\underline{79}$ ergaben sich die in Tabelle 17 beschriebenen Produktverhältnisse.

Tabelle 17: Produktverteilung bei der Thermolyse des
cis-Olefins $\underline{79}$

Thermolyse- Bedingungen	Umsatz [%]	Produkte			
		$\underline{81}$	[%]	$\underline{82}$	[%]
140°C/ 60min	83	0,97		99,03	
150°C/ 30min	91	1,08		98,92	
150°C/100min	> 99	1,04		98,96	

Setzt man wieder voraus, daß konrotative und disrotative Reaktion gleiche A-Faktoren besitzen, so errechnet sich die Differenz ihrer Aktivierungs-Gibbs-Energien zu

$$\Delta\Delta G_{150^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 3,8 \text{ kcal/mol} \quad (16,1 \text{ kJ/mol})$$

Entsprechende Thermolysen des trans-Isomeren $\underline{80}$ führten bei Temperaturen zwischen 93°C und 125°C zu der in Tabelle 18 wiedergegebenen Produktverteilung.

Tabelle 18: Produktverteilung bei der Thermolyse des
trans-Olefins 80

Thermolyse- Bedingungen	Umsatz [%]	Produkte	
		<u>81</u> [%]	<u>82</u> [%]
93°C/30min	96	99,94	0,06
110°C/25min	100	99,92	0,08
125°C/35min	100	99,90	0,10

Aus diesen Werten ergibt sich ein $\Delta\Delta G^\ddagger$ von

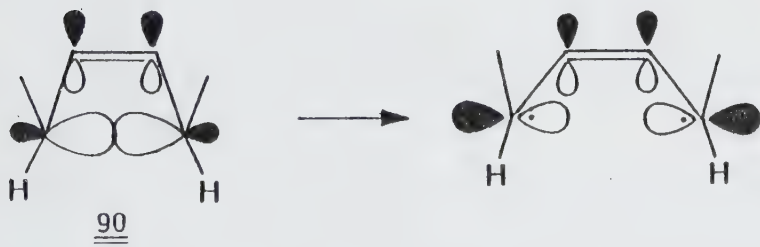
$$\Delta\Delta G_{110^\circ\text{C}}^\ddagger = 5,4 \text{ kcal/mol} \quad (22,7 \text{ kJ/mol})$$

Aus dem Vergleich der $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte von 79 und 80 wird deutlich, daß die disrotative Ringöffnung beim cis-Isomeren 79 um 1,6 kcal/mol (6,5 kJ/mol) gegenüber der analogen Reaktion des trans-Isomeren 80 begünstigt ist. Der Effekt besitzt die gleiche Größenordnung, die zuvor beim Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en-System beobachtet wurde, und kann wieder auf die sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppen im cis-Olefin (79) zurückgeführt werden.

10. Diskussion

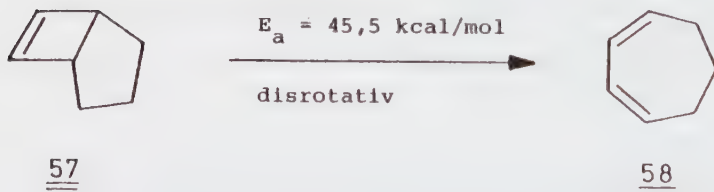
Die Ergebnisse der zuvor beschriebenen stereochemischen und kinetischen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Erhöhung der Ringspannung im Cyclobuten durch Überbrückung der 1,2-Position zu einer deutlichen Absenkung der Aktivierungsenergie für die disrotative Ringöffnung führt, während die konrotative Öffnung nicht oder nur sehr wenig von solchen Spannungen beeinflusst wird. Dieses Resultat kann man nur verstehen, wenn man fordert, daß die Übergangszustände für die beiden Reaktionswege grundsätzlich verschiedener Art sind.

Zunächst soll angenommen werden, daß die Ringöffnung des Cyclobutens durch homolytischen C_3-C_4 -Bindungsbruch ohne Beteiligung der dazu orthogonalen π -Orbitale erfolgt.

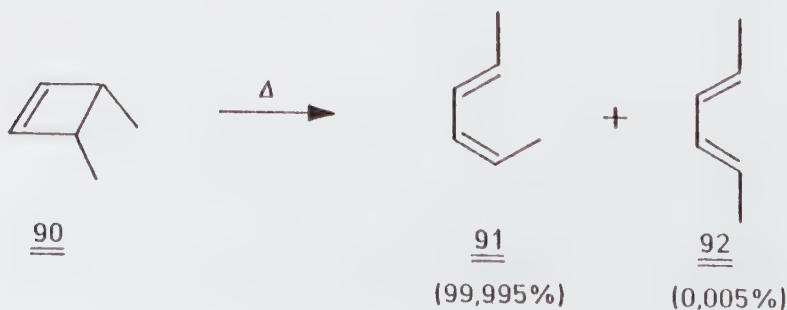


Die hierzu benötigte Energie sollte sich aus der Differenz der Dissoziations-Energie des 2,3-Dimethylbutans ($77,5 \text{ kcal/mol} \cong 324 \text{ kJ/mol}$) ⁷⁰⁾ und der Ringspannung des Cyclobutens ($29,8 \text{ kcal/mol} \cong 124,6 \text{ kJ/mol}$) ⁷⁰⁾ ergeben.

Die auf diese Weise auf 47,7 kcal/mol (199,4 kJ/mol) abgeschätzte Aktivierungsenergie der homolytischen Bindungsspaltung liegt etwa 15 kcal/mol (63 kJ/mol) höher als der experimentell bestimmte Wert für die konrotative Öffnung des Cyclobutens ⁵¹⁾ und stimmt relativ gut mit der durch Thermolyse des Bicyclo[3.2.0]-hept-6-ens (57) gewonnenen Aktivierungsschwelle der disrotativen Ringöffnung überein ⁴⁹⁾.



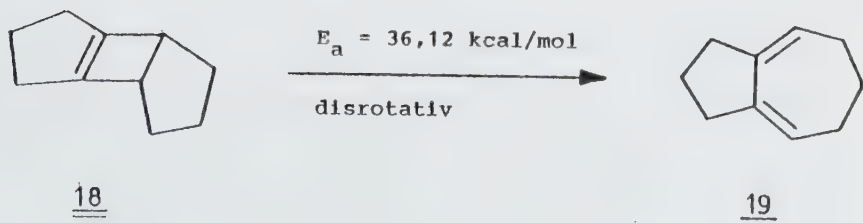
Auch BRAUMAN und ARCHIE ⁷¹⁾ berechneten aufgrund der Stereoselektivität der Ringöffnung des cis-3,4-Dimethylcyclobutens (90) unter Berücksichtigung der die disrotative Reaktion begünstigenden sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppen ein $\Delta\Delta G^\ddagger$ von etwa 15 kcal/mol (63 kJ/mol) für beide Reaktionswege.



Die analoge Betrachtung eines homolytischen Bindungsbruches führt beim überbrückten Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (25) unter Berücksichtigung der durch Messung der Hydrierwärme ermittelten zusätzlichen Ringspannung von 11,3 kcal/mol (47,2 kJ/mol) zu einer Aktivierungsenergie von 36,4 kcal/mol (152,2 kJ/mol).



Dieser Wert stimmt erstaunlich gut mit der Aktivierungsschwelle der Ringöffnung des tricyclischen Derivates 18 überein, die nur disrotativ erfolgen kann.



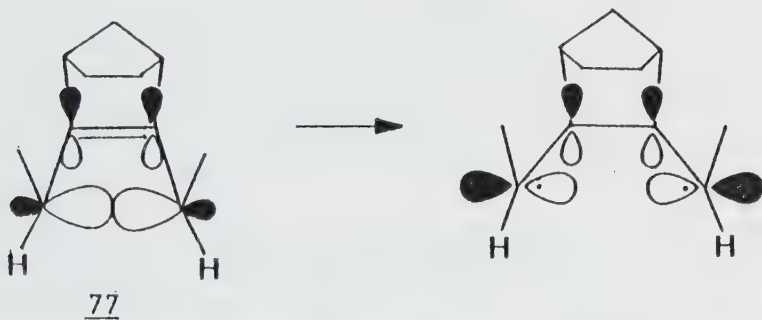
Berechnet man die Aktivierungsenergie der disrotativen Öffnung des [3.2.0]-Systems aus der Summe der Energie für die konrotative Reaktion ($31,56 \text{ kcal/mol} \hat{=} 131,9 \text{ kJ/mol}$)⁵⁰⁾ und dem durch Thermolyse der entsprechenden Dimethylverbindungen erhaltenen $\Delta\Delta G^\ddagger$ von $5,6 \text{ kcal/mol}$ ($23,4 \text{ kJ/mol}$), so ergibt sich ein E_a von $37,1 \text{ kcal/mol}$ (155 kJ/mol), was ebenfalls gut mit dem für einen diradikalischen Mechanismus abgeschätzten Wert korreliert. *)

Bei einem solchen Mechanismus kann das primär gebildete Diradikal mit gleicher Wahrscheinlichkeit konrotativ als auch disrotativ abreagieren, wenn man einmal von sterischen Substituenteneffekten absieht, so daß der experimentell gefundene Anteil an disrotativ gebildetem Produkt verdoppelt werden muß, um ein Maß für die Partizipierung dieses Reaktionsweges an der Gesamtreaktion zu erhalten.

*)

Für diese Betrachtungen wurde der Mittelwert der $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte ausgehend vom cis- bzw. trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en verwendet. Diese Maßnahme ist gerechtfertigt, wenn man berücksichtigt, daß die disrotative Öffnung im cis-Isomeren erleichtert und im trans-Isomeren gegenüber der konrotativen Reaktion erschwert sein sollte.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie des homolytischen Bindungsbruches beim noch stärker gespannten Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (77) muß gegenüber dem Cyclobuten eine zusätzliche Ringspannung von 15,4 kcal/mol (64,4 kJ/mol) berücksichtigt werden. Daraus resultiert ein E_a -Wert von 32,3 kcal/mol (135 kJ/mol).



Bei diesem System stand zur Überprüfung dieses Wertes leider kein Molekül zur Verfügung, das nur disrotativ öffnen kann. Addiert man jedoch wieder zur Aktivierungsenergie des konrotativen Prozesses (30,89 kcal/mol $\cong$ 129,1 kJ/mol) ein aus der Thermolyse der entsprechenden Dimethylverbindungen erhaltenes mittleres $\Delta\Delta G^\ddagger$ von 4,6 kcal/mol (19,2 kJ/mol), so ergibt sich für die disrotative Öffnung eine Schwelle von 35,5 kcal/mol (148,4 kJ/mol), die um etwa 3 kcal/mol (12,5 kJ/mol) über dem zuvor abgeschätzten Wert liegt. Diese Abweichung wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Valenzisomerisierung von 77 die beiden sp^2 -Zentren an C₂ und C₅ erhalten bleiben, während die Hydrierung, deren Reaktionswärme zur Bestimmung der Ringspannung herangezogen wurde, eine Überführung in sp^3 -Zentren zur Folge hat. Da gesättigte

Bicyclo[2.2.1]-heptan-Systeme deutlich weniger gespannt sind als solche mit sp^2 -Zentren ⁷⁰⁾, kann bei der Ringöffnung von 77 die Spannung des Olefins nur unvollständig abgebaut werden. Effekte in der Größenordnung von 3 kcal/mol (12,5 kJ/mol) sind hier leicht möglich.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die experimentellen Ergebnisse bezüglich der disrotativen Cyclobuten-Ringöffnung durch eine homolytische Spaltung der C_3-C_4 -Bindung befriedigend erklärt werden können, bei der eine Unterstützung durch die olefinische Doppelbindung nicht notwendig ist.

Für die energetisch begünstigte konrotative Ringöffnung liegen die Verhältnisse anders. Unabhängig davon, ob wir die beobachtete Stereochemie als Ausdruck einer Orbitalsymmetrie- ⁴⁸⁾ oder Konformations-Kontrolle ⁷²⁾ auffassen, verlangt dieser Reaktionsweg in jedem Falle eine endliche Wechselwirkung des sich öffnenden σ -Orbitals mit dem π -Orbital der olefinischen Bindung. Eine solche Wechselwirkung ist jedoch in einem streng planaren Cyclobuten aufgrund der hier orthogonalen Anordnung der σ - und π -Orbitale nicht gegeben. Nur wenn wir den Ring verdrillen, kommt es zu einer Überlappung, wobei diese mit zunehmender Verdrillung größer wird. Durch die Einführung von Trimethylenbrücken haben wir diese Verdrillungsmöglichkeit stark eingeschränkt. Man sollte daher erwarten, daß die Aktivierungsenergien der konrotativen Ringöffnung ansteigen, wenn man vom Cyclobuten (59) über das Bicyclo[3.2.0]-

hept-1(5)-en (25) zum Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (77) übergeht. Das ist jedoch nicht der Fall. Es muß daher angenommen werden, daß dieser die Reaktion erschwerende Effekt durch die spannungsbedingte Schwächung der zu spaltenden σ -Bindung kompensiert wird.

Wenn diese Effekte sich gerade aufheben, dann dürfte das nicht zufälliger Natur sein. Die Schwächung der σ -Bindung einerseits und die erschwerte Verdrillung des Moleküls andererseits sind auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich auf die durch die Annelierung hervorgerufene Ringspannung. Es ist daher nicht verwunderlich, daß diese gegeneinander gerichteten Effekte auch von gleicher Größe sind.

11. Zusammenfassung

Teil I:

Die Synthesen von cis,trans-Cyclodeca-1,6-dien (10) und 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0^{2.6}]-dodec-11-en (11) sowie deren spektroskopische Charakterisierung werden beschrieben.

Die thermische Umlagerung von cis,cis- (4), cis,trans- (10) und trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien (5) in der Gasphase führt bei Temperaturen zwischen 270°C und 370°C zu tendenziell ähnlichen Produktgemischen bestehend aus cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2-en (6), syn- (8) und anti-Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decan (7), Tricyclo[4.4.0.0^{2.7}]-decan (14) sowie den Dienen 4, 5 und 10. Mit Ausnahme von 14, das auf unabhängige Weise gebildet wird, kann die Entstehung dieser Produkte als Ausdruck eines sich äquilibrierenden, intermediären cis-Bicyclo[5.3.0]-deca-2,6-diyl-Diradikals (9) interpretiert werden.

Die Generierung des Diradikals 9 durch Thermolyse bzw. Photolyse der Diazaverbindung 11 führt ebenfalls zu den Produkten 4, 5, 6, 7, 8 und 10, deren quantitative Zusammensetzung sich jedoch signifikant von der bei der Thermolyse der Diene 4, 5 und 10 erhaltenen unterscheidet. Als Ursache dieser unterschiedlichen Reaktionsweise des Diradikals 9 werden dynamische Effekte diskutiert.

Die Thermolyse von 6,7-Diazabicyclo[3.2.2]-non-6-en (38) ergibt Bicyclo[3.2.0]-heptan (39) und Hepta-1,6-dien (40) im Verhältnis 37,7 : 62,3.

Teil II:

Die Synthesen von cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66) sowie von cis- (79) und trans-3,4-Dimethyl-bicyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (80) werden beschrieben.

Die thermische Valenzisomerisierung der Bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en-Derivate 65 und 66 führt bei Temperaturen zwischen 125°C und 200°C zu Z,E- (67) und E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68). Aus dem Produktverhältnis der Diene 67 und 68 kann die Differenz der Aktivierungs-Gibbs-Energien zwischen konrotativer und disrotativer Ringöffnung zu $\Delta\Delta G^\ddagger = 5,6 \text{ kcal/mol}$ (23,4 kJ/mol) abgeschätzt werden.

Die Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en-Derivate 79 und 80 werden bei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C in E,E- (81) und Z,E-2,3-Diethyliden-bicyclo[2.2.1]-heptan (82) umgelagert. Aus dem Verhältnis der Öffnungsprodukte ergibt sich die Differenz der Aktivierungs-Gibbs-Energien zwischen konrotativer und disrotativer Reaktion zu $\Delta\Delta G^\ddagger = 4,6 \text{ kcal/mol}$ (19,2 kJ/mol).

Die Kinetik der thermischen Cyclobuten-Ringöffnung von Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-en (18), cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66) und Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (77) wird in der Gasphase untersucht. Die Aktivierungsparameter ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} \underline{18}: \quad A &= (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ E_a &= 36,12 \pm 0,16 \text{ kcal/mol} \quad (150,98 \pm 0,67 \text{ kJ/mol}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{65}: \quad A &= (6,87 \pm 0,77) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ E_a &= 32,70 \pm 0,08 \text{ kcal/mol} \quad (136,69 \pm 0,33 \text{ kJ/mol}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{66}: \quad A &= (4,32 \pm 0,28) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ E_a &= 29,02 \pm 0,04 \text{ kcal/mol} \quad (121,30 \pm 0,16 \text{ kJ/mol}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{77}: \quad A &= (2,57 \pm 0,30) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ E_a &= 30,89 \pm 0,08 \text{ kcal/mol} \quad (129,12 \pm 0,33 \text{ kJ/mol}) \end{aligned}$$

Der unterschiedliche Einfluß der Ringspannung auf konrotativen und disrotativen Verlauf der Cyclobuten-Ringöffnung zeigt an, daß es sich dabei um grundsätzlich verschiedene Prozesse handelt.

12. Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren:	Hochauflösungs-Kernresonanz-Spektrometer Varian A-60D, Fourier-Transform-Spektrometer Bruker WH-270
^{13}C -NMR-Spektren:	Fourier-Transform-Spektrometer Bruker WH-90
Infrarot-Spektren:	Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer 325
Ultraviolett-Spektren:	Varian Cary 17
Massenspektren:	CH-5 MAT-Varian

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden Fraktometern durchgeführt:

Perkin-Elmer F7, F20, F22
Hewlett-Packard 5750G
Intersmat IGC 120FB

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte mit Hilfe eines Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrators.

Die präparativen Trennungen wurden mit dem Gaschromatographen Varian Aerograph 90P durchgeführt.

Als stationäre Phasen wurden verwendet:

Carbowax 20M:	60-80 mesh, Chromosorb P AM-DMCS mit 20% Carbowax 20M
Apiezon L:	60-80 mesh, Chromosorb P AM-DMCS mit 5% Apiezon L, 10% Apiezon L
Cyanoethylformamid:	60-80 mesh, Kieselgur mit 5% Cyanoethylformamid, 10% Cyanoethylformamid
TCEP:	60-80 mesh, Chromosorb P AM-DMCS mit 2,5% TCEP, 10% TCEP, 20% TCEP
DEGS:	60-80 mesh, Chromosorb P AM-DMCS mit 20% DEGS
DC 200:	60-80 mesh, Chromosorb P AM-DMCS mit 1% DC 200

Die jeweils verwendete stationäre Phase, Arbeitstemperatur und Länge der Säule sind im Text angegeben. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Zur Durchführung der Gasphasenthermolysen im statischen System diente die von SCHMIDT ¹⁸⁾ beschriebene Apparatur.

Die dünnenschichtchromatographischen Trennungen erfolgten auf Kieselgel 60 F 254 Fertigplatten (Fa. Merck).

Die flüssigkeitschromatographischen Trennungen wurden auf Fertigsäulen (Kieselgel 60; Größe C; Fa. Merck) durchgeführt, die mit einer Duramat-Dosiereinrichtung (Pumpe: ProMinent electronic Typ 1001SC) verbunden war. Die Probensammlung erfolgte mit dem Ultrorac Fraktionssammler 7000 (Fa. LKB) in Verbindung mit dem UV-Detektor Uvicord 4701A (Fa. LKB).

Die Photolysen in Lösung wurden mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125W (Fa. Philips) bzw. mit den Quecksilber-Niederdrucklampen 100W (Fa. Gräntzel) und NK 25/7 (Fa. Hanau) durchgeführt.

Herrn Dr. D. Müller danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. W. Dietrich sei für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren gedankt.

Für die Aufnahme des 270 MHz-NMR-Spektrums der Diazaverbindung 11 danke ich Herrn Riemer vom Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

Herrn Prof. Dr. P. Heimbach, Essen, danke ich für die Überlassung von cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien.

Herrn Ing. grad R. Breuckmann und Herrn E. Wnendt möchte ich für wertvolle Hilfen bei der Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen sowie für einige kinetische Messungen danken.

Herrn Ing. grad. K. Körner danke ich für seine Mithilfe bei der Durchführung einiger Photolysen.

Für die Ausführung verschiedener präparativer Arbeiten danke ich Herrn A. Drobny, Frau B. Materne und Herrn J. Jäger, der auch die photographische Bearbeitung der abgebildeten Spektren vornahm.

Mein Dank gilt auch den Herren Dipl.-Chem. C.-D. Bödecker, Dipl.-Chem. H.-J. Osłowski sowie Herrn G. Siepert, die im Rahmen ihrer Vertiefungsausbildung verschiedene präparative Arbeiten für mich ausführten.

Für wertvolle Diskussionen und Anregungen danke ich Herrn Doz. Dr. F.-G. Klärner, Herrn Priv.-Doz. Dr. E.K.G. Schmidt, Herrn Dr. G. Erker, Herrn Dr. O. Ermer, Herrn Dipl.-Chem. M. Bartmann, Herrn Dipl.-Chem. W. Hoffmann, Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Klewer, Herrn Dipl.-Chem. H.-W. Lennartz, Herrn Dipl.-Chem. H. Meier, Herrn Dipl.-Chem. Chr. Thiel und Herrn Dipl.-Chem. D. Wittich.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W. R. Roth.

12.1. Darstellung von cis,cis- (4) und trans,trans-
Cyclodeca-1,6-dien (5) 7)

In einer Belichtungsapparatur mit wassergekühltem Quarzschacht wurden 220g cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien (12) und 2ml Eisenpentacarbonyl 5 Tage lang unter Argon mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe des Typs NK 25/7 (Fa. Hanau) belichtet. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde mit Hilfe eines Thermostaten zwischen 50°C und 60°C gehalten. Der Verlauf der Isomerisierung wurde gaschromatographisch verfolgt (Tabelle 19).

GC-Bedingungen: 50m-Glaskapillarsäule, Squalan, 100°C

Retentionszeiten: 5: $t_R = 16,1 \text{ min}$

12: $t_R = 17,6 \text{ min}$

4: $t_R = 18,0 \text{ min}$

Tabelle 19: Verlauf der Isomerisierung von 12

Belichtungszeit [h]	<u>12</u> [%]	<u>4</u> [%]	<u>5</u> [%]
17,5	67,35	26,93	5,72
41	48,94	42,52	8,54
63	40,94	49,57	9,49
87	35,16	54,80	10,03
110	31,08	58,34	10,59

Da der Anteil des Diens 5 bei längerer Belichtung nicht mehr zunahm, wurde die Reaktion nach 110 Stunden abgebrochen. Das tiefgrüne Reaktionsgemisch wurde durch Umkondensieren im Öl-

pumpenvakuum bei etwa 40°C von den Eisencarbonylen befreit, in 1,2l Ethanol aufgenommen und mit Trockenels langsam abgekühlt. Nach einigen Stunden hatte sich das cis,cis-Cyclodeca-1,6-dien (4) in Form eines farblosen Kristallbreies abgeschieden. Die Kristalle wurden abgesaugt, bei -60°C mit Ethanol gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Schmelzpunkt: 28-29°C. Nach dem Abziehen des Ethanols aus der Mutterlauge verblieb ein Rückstand, der aus 71% 12, 19% 5 und 10% 4 bestand. Dieses Isomerengemisch war gaschromatographisch schwer trennbar. Um die Isolierung des trans,trans-Cyclodeca-1,6-diens (5) zu erleichtern, wurde das Gemisch in einer Glasampulle 30 Minuten auf 200°C erhitzt. Dabei lagert sich die Hauptkomponente 12 quantitativ in cis-1,2-Divinylcyclohexan (13) um ⁸⁾, das leicht abzutrennen ist.

Präparative GC-Trennung: Carbowax 20M, 20%, 5,5m, 130°C

Retentionszeiten:	<u>13</u> :	$t_R = 15 \text{ min}$
	<u>5</u> :	$t_R = 24 \text{ min}$
	<u>4</u> :	$t_R = 28 \text{ min}$

cis,cis-Cyclodeca-1,6-dien (4)

NMR-Spektrum: Abb. 33

IR-Spektrum: 2990, 2950, 2900, 2870, 2840, 1450, 1260, 1160, 1000, 850, 710 cm^{-1}

Massenspektrum: m/e (%): 136 (M^+ , 31), 121 (25), 107 (21), 95 (42), 94 (35), 93 (40), 79 (82), 68 (38), 67 (100), 54 (35)

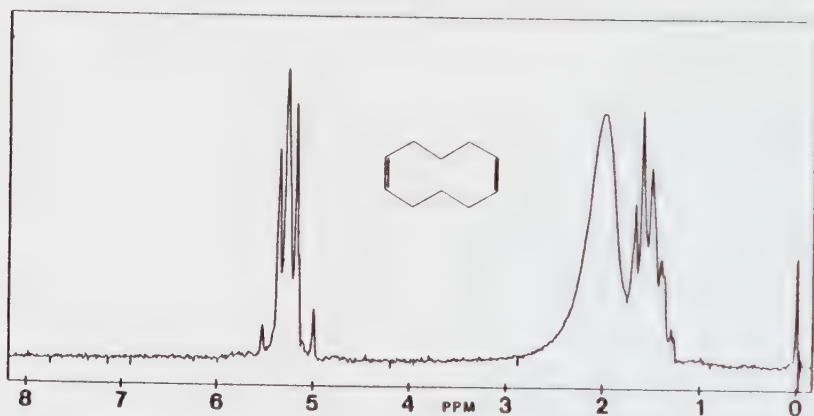


Abb. 33: 60 MHz-NMR-Spektrum von 4 (CCl₄, TMS)

trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien (5)

NMR-Spektrum:

Abb. 34

IR-Spektrum:

3010, 2970, 2900, 2830, 1430, 1340, 1285,
1220, 980, 950, 920 cm⁻¹

Massenspektrum:

m/e (8): 136 (M⁺, 66), 121 (15), 107 (29),
95 (61), 94 (31), 93 (57), 79 (88), 68 (69),
67 (100), 54 (21), 41 (60), 39 (46)

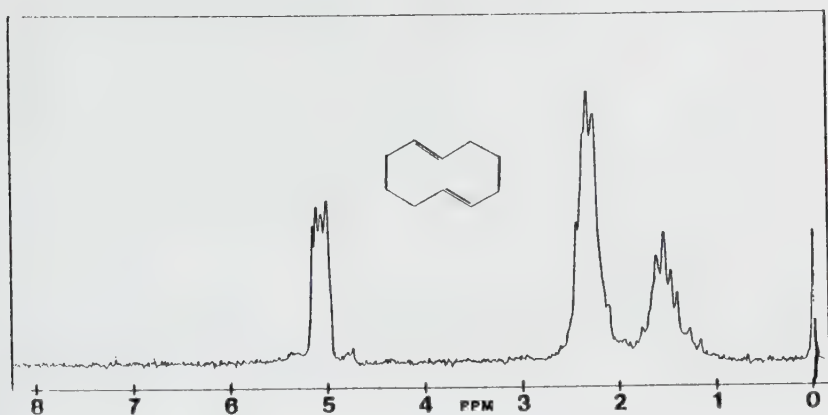


Abb. 34: 60 MHz-NMR-Spektrum von 5 (CCl₄, TMS)

12.2. Präparative Thermolyse von trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien (5)

Etwa 1g reines trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien (5) wurde unter Argon in eine dickwandige Glasampulle eingeschmolzen und im Säulenofen eines Gaschromatographen 60 Minuten auf 295°C erhitzt. Die gaschromatographische Analyse ergab im wesentlichen 5 Produkte:

16% cis,trans-Cyclodeca-1,6-dien (10)

30% Tricyclo[4.4.0.0^{2,7}]-decan (14)

51% cis-Bicyclo[5.3.0]-dec-2-en (6)

2% cis,cis-Cyclodeca-1,6-dien (4)

1% anti-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]-decan (7)

Präparative GC-Trennung: DEGS, 20%, 3m, 90°C

Retentionszeiten:

<u>14</u> :	$t_R = 12 \text{ min}$
<u>6</u> :	$t_R = 15 \text{ min}$
<u>10</u> :	$t_R = 18 \text{ min}$
<u>4</u> :	$t_R = 14,5 \text{ min}$
<u>7</u> :	$t_R = 7,5 \text{ min}$

cis,trans-Cyclodeca-1,6-dien (10)

NMR-Spektrum: Abb. 2

IR-Spektrum: Abb. 35

Massenspektrum: m/e (%): 136 (M^+ , 54), 121 (24), 107 (32),
95 (76), 94 (46), 93 (62), 81 (58), 79 (90),
68 (43), 67 (100), 41 (72), 39 (53)

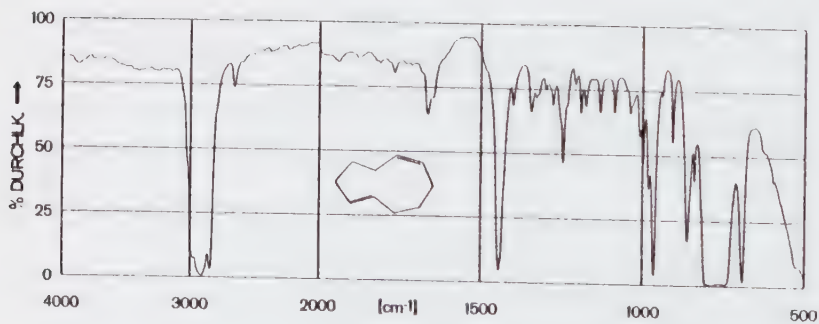


Abb. 35: IR-Spektrum von 10 (CCl_4 , 0,1mm)

Tricyclo[4.4.0.0^{2.7}]-decan (14)

¹H-NMR-Spektrum: Abb. 4

IR-Spektrum: Abb. 5

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS): δ = 16,76 ppm (t)

δ = 29,34 ppm (t)

δ = 41,94 ppm (d)

Massenspektrum: m/e (%): 136 (M⁺, 80), 121 (47),
107 (50), 95 (87), 94 (87), 93 (74),
80 (45), 79 (100), 67 (78), 41 (47),
39 (36)

cis-Bicyclo[5.3.0]-dec-2-en (6)

NMR-Spektrum (CCl₄; TMS): δ = 1,45 ppm (m, 10H)

δ = 2,0 ppm (m, 3H)

δ = 2,7 ppm (m, 1H)

δ = 5,3 ppm (m, 2H)

IR-Spektrum (Film): 3020, 2950, 2860, 1640, 1450, 1260,
775, 690 cm⁻¹

Die Produkte 4 und 7 wurden durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit authentischem Material identifiziert.

7 wurde nach einer Vorschrift von EATON ¹¹⁾ durch Photodimerisierung von Cyclopenten-3-on und nachfolgende Wolff-Kishner-Reduktion synthetisiert.

12.3. Gasphasenthermolyse von cis,cis- (4), cis,trans- (10) und trans,trans-Cyclodeca-1,6-dien (5)

Die thermische Umlagerung der Diene 4, 5 und 10 wurde in einem statischen Thermolysesystem durchgeführt, wie es von SCHMIDT¹⁸⁾ beschrieben wurde. Jeweils 30µl einer 10%igen Lösung der Substrate in Pentan wurden direkt in das evakuierte System eingespritzt. Nach der Thermolyse wurden die Produkte bei -196°C auskondensiert, bis der Druck unter 10^{-3} Torr abgesunken war.

Die Analyse des Thermolysates erfolgte gaschromatographisch auf 3 Säulen:

Säule 1: 50m Squalan-Glaskapillarsäule, 100°C

Säule 2: 50m OV275-Kapillarsäule, 70°C

Säule 3: 2m TCEP 10%, 90°C

Tabelle 20: Retentionszeiten der Thermolyseprodukte

Substanz	Säule 1 t_R [min]	Säule 2 t_R [min]	Säule 3 t_R [min]
<u>4</u>	18,5	9,7	7,1
<u>5</u>	16,8	10,5	7,1
<u>10</u>	18,7	11,3	7,8
<u>6</u>	19,0	8,8	6,1
<u>7</u>	14,3	5,8	3,2
<u>8</u>	21,9	9,1	6,0
<u>14</u>	18,0	7,4	4,7

Die bei den verschiedenen Thermolysen erhaltene Produktzusammensetzung ergibt sich aus Tabelle 3 (S. 20).

12.4. Darstellung von 11,12-Diazatricyclo[5.3.2.0^{2.6}]-
dodec-11-en (11)

12.4.1. Darstellung von Cyclopenten-1,2-dicarbonensäure-
anhydrid (20) 22)

Zu einer Lösung von 117g Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester (0,75 mol) in 250ml Ether gibt man unter Rühren 146g (2,25 mol) Kaliumcyanid. Nach dem Abkühlen der Mischung in einem Eisbad wird im Laufe einer Stunde unter Argon 207ml (2,25 mol) konzentrierte Salzsäure zugegeben. Man rührt noch eine Stunde bei 0°C und dann 14 Stunden bei Raumtemperatur. Nach der Verdrängung des überschüssigen Cyanwasserstoffes durch Spülen mit Argon trennt man die gelbe organische Phase ab und wäscht die wässrige Phase 3mal mit je 150ml Ether nach. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Soda-Lösung, Wasser und Kochsalz-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Ether abgezogen.

Das rohe Cyanhydrin wird nun in 178g kaltem Pyridin gelöst und 1 Stunde lang unter Argon bei 0°C mit 268g (2,25 mol) Thionylchlorid behandelt. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur gießt man die Lösung vorsichtig in 3l Eiswasser und extrahiert 6mal mit je 200ml Ether. Die vereinigten Ether-

extrakte werden wieder mit Soda-Lösung, Wasser und Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Man erhält so 112,8g (91%) 1-Cyano-cyclopenten-2-carbonsäureethylester ($Kp.^{0,5}$: 84-85°C).

60g dieses Cyanoesters gibt man nun zu 100ml konzentrierter Salzsäure und kocht die Mischung 2 Stunden lang unter Rückfluß. Dann setzt man 100ml Wasser zu und erhitzt weitere 2,5 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten filtriert man die ausgefallenen Kristalle ab und trocknet die Dicarbonsäure bei 0,1 Torr über KOH. Man erhält so 49g (86,4%) Cyclopenten-1,2-dicarbonsäure (m.p.: 174,5-176,5°C).

78g dieser Dicarbonsäure werden nun unter Rückfluß 4 Stunden lang in 200ml Essigsäureanhydrid gerührt. Nach dem Erkalten zieht man bei 10 Torr die Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum ohne Kolonne destilliert. Man erhält 64,2g (93%) weißes, kristallines Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid ($Kp.^{0,3}$: 92-94°C).

12.4.2. Photoaddition von Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid ($\underline{\underline{20}}$) an Cyclopenten

10g Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid ($\underline{\underline{20}}$) wurden mit 3g Benzophenon in 125ml Cyclopenten gelöst und in einer Pyrex-Belichtungsapparatur mit wassergekühltem Lampenschacht 90 Stunden mit einer HPK 125W-Lampe (Philips) bestrahlt.

Der nach dem Abziehen des überschüssigen Cyclopentens am Rotationsverdampfer verbleibende ölige Rückstand wurde in wenig Ether aufgenommen und bis zur bleibenden Trübung mit Pentan versetzt. Nach dem Abkühlen im Gefrierschrank auf -30°C fielen 9g schwach gelb gefärbtes, kristallines Produkt aus.

Zur Abtrennung von polymeren Bestandteilen und von zusammen mit dem Photoaddukt ausgefallenem Benzophenon wurde die Substanz säulenchromatographisch gereinigt:

Säule: 1m Länge, 5cm Durchmesser
Stationäre Phase: Kieselgel 60, 0,2-0,5mm
Mobile Phase: Hexan-Ether, 2 : 1
Ausbeute: 8g weißes, kristallines Photoaddukt
(54% der Theorie)

Das so erhaltene Isomerengemisch enthielt 75% syn- (21a) und 25% anti-Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decan-1,7-dicarbonensäureanhydrid (21b) (aus der Integration der Signale der Brückenkopfprotonen im NMR-Spektrum des Gemisches).

Die Trennung der Isomeren 21a und 21b war in kleinen Mengen (je 1g Gemisch) durch Säulenchromatographie möglich:

Säule: Merck-Fertigsäule, Kieselgel 60, Größe C
Mobile Phase: Hexan-Ether, 2 : 1

syn-Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decan-1,7-dicarbonsäureanhydrid (21a)

NMR-Spektrum: Abb. 36

IR-Spektrum: Abb. 37

Massenspektrum: m/e (8): 206 (M⁺, 1), 162 (10), 134 (100),
119 (60), 106 (47), 105 (40), 93 (21),
92 (30), 91 (79), 67 (28), 41 (35), 39 (38)

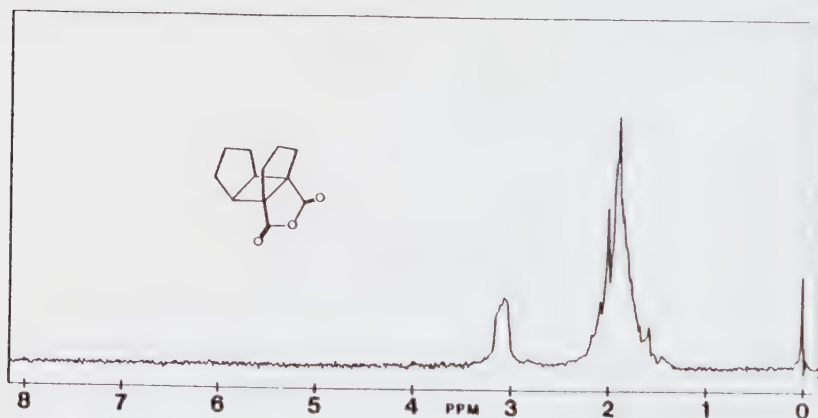


Abb. 36: 60 MHz-NMR-Spektrum von 21a (CCl₄, TMS)

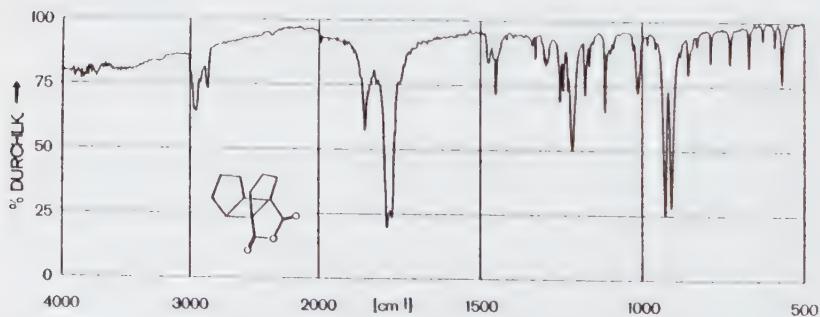


Abb. 37: IR-Spektrum von 21a (KBr)

anti-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]-decan-1,7-dicarbonsäureanhydrid (21b)

NMR-Spektrum: Abb. 38

IR-Spektrum: Abb. 39

Massenspektrum: m/e (%): 162 (15), 134 (100), 119 (62),
106 (45), 105 (37), 93 (14), 92 (28), 91 (76),
67 (27), 41 (32), 39 (32)

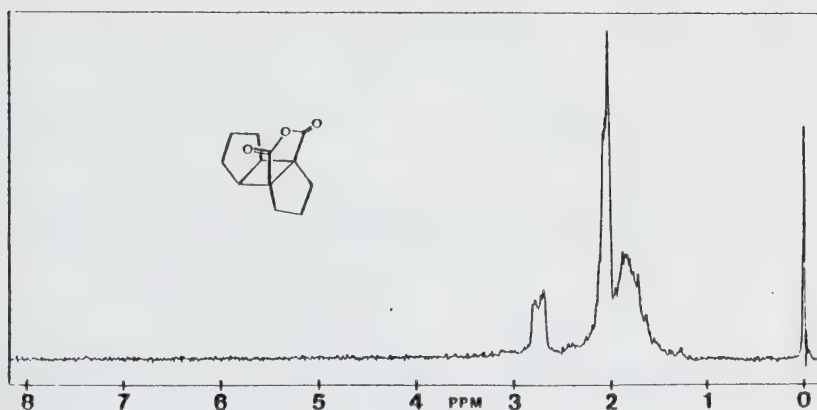


Abb. 38: 60 MHz-NMR-Spektrum von 21b (CCl₄, TMS)

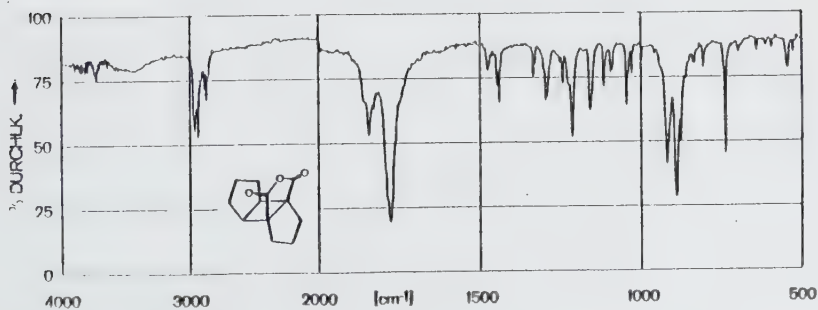


Abb. 39: IR-Spektrum von 21b (KBr)

12.4.3. Kolbe-Elektrolyse des Photoadduktes 21

6g des Isomerengemisches (75% 21a, 25% 21b) wurden in 20ml Wasser und 7ml Triethylamin unter Erwärmen gelöst, um das Dianion zu bilden. Sodann wurden 170ml Pyridin hinzugefügt. Die Elektrolyse dieser Lösung erfolgte in einer 200ml-Elektrolysezelle mit Platinblech-Elektroden (4cm^2), Innenthermometer und Magnetrührer. Die Stromdichte betrug zu Beginn der Elektrolyse $0,5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei einer angelegten Gleichspannung von 120V. Um Abscheidungen an den Elektroden zu vermeiden, wurde einmal pro Minute die Stromrichtung umgepolt. Zur Aufrechterhaltung einer Innentemperatur von ca. 5°C war eine intensive Kühlung des Gefäßes mit Aceton-Trockeneis-Gemisch nötig. Bereits nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung tiefschwarz. Die Elektrolyse wurde abgebrochen, sobald die Stromdichte auf $0,1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ abgesunken war (ca. 6 Stunden).

Zur Aufarbeitung wurde die elektrolysierte Lösung auf 500ml Eiswasser gegossen und dann 3mal mit je 300ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden dann zur Entfernung des Pyridins 5mal mit je 500ml Wasser und zuletzt einmal mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel bei 30°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Der gelbbraune Rückstand (1,2g) enthielt 41% Tri-cyclo[5.3.0.0^{2,6}]-dec-1(7)-en (18) und 43% anti-Spiro[bicyclo[3.1.0]hexan-6,1'-cyclopentan-2'-on] (22) (gaschromatographisch).

Präparative GC-Trennung: Carbowax 20M, 20%, 2m, 170°C

Retentionszeiten: 18: $t_R = 3 \text{ min}$

22: $t_R = 14 \text{ min}$

Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-en (18)

NMR-Spektrum: Abb. 6

IR-Spektrum: Abb. 7

Massenspektrum: m/e (%): 134 (M^+ , 30), 119 (40), 106 (31),
105 (39), 92 (24), 91 (100), 79 (21),
77 (22), 41 (23), 39 (27)

anti-Spiro[bicyclo[3.1.0]-hexan-6,1'-cyclopentan-2'-on] (22)

NMR-Spektrum: Abb. 40

IR-Spektrum: Abb. 41

Massenspektrum: m/e (%): 150 (M^+ , 100), 149 (28), 121 (40),
107 (22), 94 (33), 93 (34), 91 (26), 84 (47),
79 (77), 67 (54), 41 (32), 39 (38)

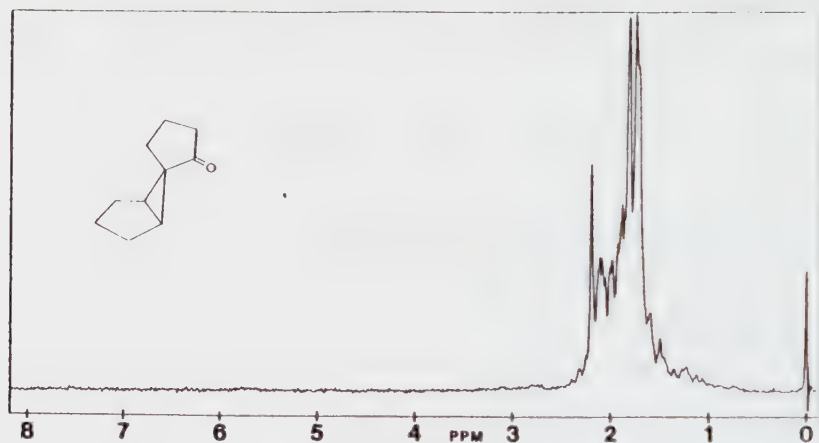


Abb. 40: 60 MHz-NMR-Spektrum von 22 (CCl_4 , TMS)

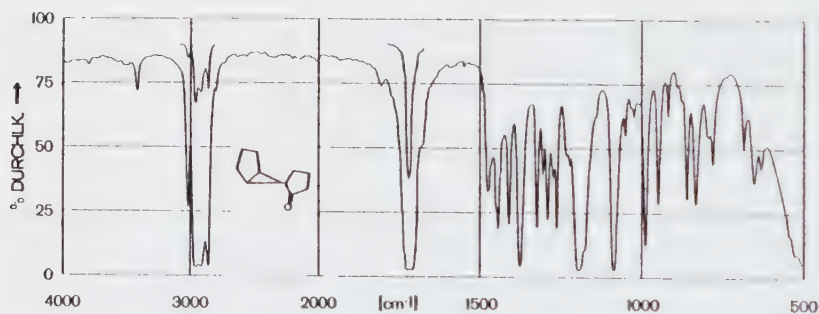


Abb. 41: IR-Spektrum von 22 (Film, 0,025 mm)

Elektrolysen in analytischem Maßstab (Einwaage: 500mg Anhydrid) ergaben, daß nur das syn-Isomere 21a zu den beiden Produkten 18 und 22 abreagiert, während bei Einsatz des reinen anti-Isomeren 21b nur die nicht abgebaute Dicarbonsäure zurückgewonnen werden konnte.

12.4.4. Reaktion der Photoaddukte 21a und 21b mit Blei-IV-acetat ²⁶⁾

5g des Anhydrid-Isomerengemisches (75% 21a, 25% 21b) wurden in 50ml Pyridin gelöst. Dann wurden auf einmal 16g Blei-IV-acetat unter Rühren dazugegeben und das Gemisch langsam erwärmt. Bei ca. 80°C setzte eine heftige Gasentwicklung ein. Nach 5 Minuten war die Reaktion beendet. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit einem Überschuß verdünnter Salzsäure versetzt und mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer verblieb ein weißer, kristalliner Rückstand, der aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial bestand. Olefinische Verbindungen konnten gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.

12.4.5. Darstellung von 2-Diazocyclopentanon (28) ³⁰⁾

a) 2-Formylcyclopentanon:

Man tropft unter Eiskühlung 21g Cyclopentanon zu einer Suspension von 27g Natriummethylat (frisch hergestellt und im Hochvakuum auf 200°C erhitzt) in 30g Ameisensäuremethylester und 500ml absolutem Ether. Es wird dann 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit Eiswasser versetzt und die wässrige Phase mit 30ml Eisessig in 50ml Wasser angesäuert. Nach dem Filtrieren wird ausgeethert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält so 19,6g (70%) 2-Formylcyclopentanon.

b) 2-Diazocyclopentanon

Zu einer Lösung von 3,4g 2-Formylcyclopentanon in 30ml Methylenchlorid und 6g Triethylamin tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 5,95g p-Toluolsulfonsäureazid so zu, daß die Reaktionstemperatur unter 30°C bleibt. Man rührt noch 2 Stunden im Eisbad nach und schüttelt dann die gelborange-farbene Lösung mit 1,8g Kaliumhydroxid in 20ml Wasser aus. Die wässrige Phase wird noch 2mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sodann mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei bleibt das 2-Diazocyclopentanon (28) als orangefarbenes Öl zurück.

Ausbeute:	3,2g (98%)	Kp. ^{0,8} : 34-37°C
IR-Spektrum:	2086 cm ⁻¹	Diazo-Bande
	1672 cm ⁻¹	Carbonyl-Bande

12.4.6. Darstellung von anti-Spiro[bicyclo[3.1.0]-hexan-6,1'-cyclopentan-2'-on] (22)

8,5g 2-Diazocyclopentanon wurden in 60ml Cyclopenten gelöst. Nach Zugabe von 10g Benzophenon wurde diese Lösung in einer Pyrex-Belichtungsapparatur mit wassergekühltem Lampenschacht mit einer HPK 125W-Lampe (Philips) bestrahlt. Die Stickstoff-

Entwicklung setzte sofort ein, und die orangerote Farbe der Lösung wurde schwächer. Nach 24 Stunden hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet. Dieser wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Zur Abtrennung von polymeren Bestandteilen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Die Abtrennung des Spiroketons von dem sehr großen Überschuß an Benzophenon erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 60, 1m Länge, 2cm Durchmesser) mit Chloroform als Laufmittel.

Ausbeute: 1,2g (10,4%)

Das so erhaltene Spiroketon stimmte in allen spektroskopischen Eigenschaften mit dem bei der Kolbe-Elektrolyse von 21a erhaltenen Produkt überein.

12.4.7. Darstellung von Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-en (18)
aus dem Spiroketon 22

100mg des Spiroketons 22 und 150mg Tosylhydrazin wurden in etwa 5ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit Aktiv-Kohle gereinigt und dann am Rotationsverdampfer vom Methanol befreit. Zur Entfernung letzter Spuren von Wasser wurde das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und erneut scharf abgezogen.

Zur Überführung in das Natriumsalz wurde das Tosylhydrazon in 10ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit einer etwa äquimolaren Menge an Natriumhydrid versetzt. Dabei war eine schwache Wasserstoff-Entwicklung zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde sodann bei Raumtemperatur scharf abgezogen und der Rückstand in trockenem Diethylenglykoldimethylether aufgenommen.

Die Bestrahlung dieser Lösung erfolgte in einer Pyrex-Apparatur mit einer HPK 125W-Lampe (Philips). Nach 4 Stunden wurde mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzt und 3mal mit je 30ml Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Lösung schonend bis auf ein Volumen von etwa 1ml eingeeengt. In dieser Lösung konnte das gewünschte Olefin 18 gaschromatographisch durch Retentionszeitenvergleich mit authentischem Material nachgewiesen werden.

Die Ausbeute betrug etwa 7%.

GC-Bedingungen: Carbowax 20M, 50m-Kapillarsäule, 115°C

18: $t_R = 14 \text{ min}$

12.4.8. Katalytische Hydrierung von Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]- dec-1(7)-en (18)

In einem 5ml-Spitzkolben wurden ca. 20mg Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle) in 1ml trockenem Methanol vorgelegt und unter Rühren mit einem Magnetrührer vorhydriert. Durch ein Septum wurden dann 110µl des Olefins 18 in 1ml trockenem

Methanol dazugegeben. Der Verlauf der Hydrierung wurde gas-chromatographisch verfolgt. Es zeigte sich, daß die Reaktion bereits nach 2 Minuten beendet war.

Als einziges Produkt der Hydrierung konnte das syn-Tri-cyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decan (8) ¹⁴⁾ nachgewiesen werden.

Präparative GC-Abtrennung: Carbowax 20M, 20%, 2m, 155°C

Retentionszeit: 8: $t_R = 12 \text{ min}$

Ausbeute: quantitativ

syn-Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-decan (8)

NMR-Spektrum: Abb. 42

IR-Spektrum: Abb. 43

Massenspektrum: m/e (%): 136 (M^+ , 32), 121 (28), 107 (27),
95 (55), 94 (64), 93 (33), 79 (48), 68 (100),
67 (84), 41 (46), 39 (39)

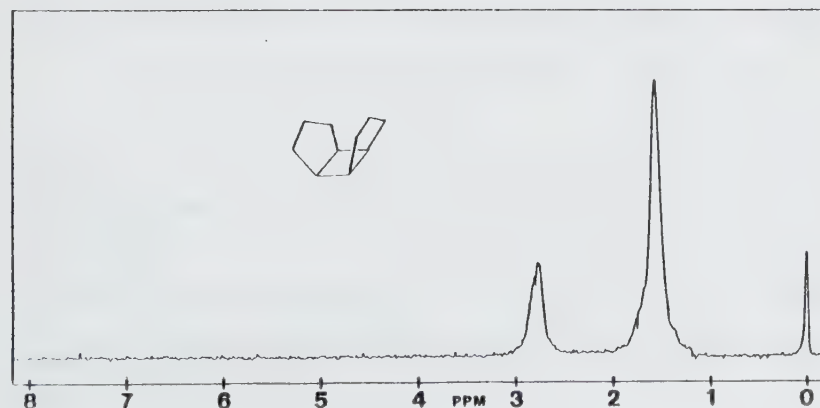


Abb. 42: 60 MHz-NMR-Spektrum von 8 (CCl₄, TMS)

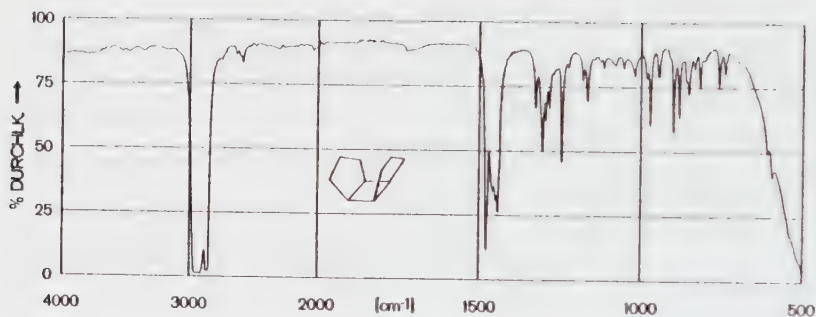


Abb. 43: IR-Spektrum von 8 (Film, 0,025mm)

12.4.9. Thermolyse des Olefins 18 in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid

Eine Lösung von 100mg 18 und 1,7g Maleinsäureanhydrid (zuvor sublimiert) in 40ml Benzol wurden 70 Std. lang im Rührautoklaven auf 160°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das überschüssige Maleinsäureanhydrid im Ölpumpenvakuum absublimiert. Der verbliebene Rückstand wurde sodann in Chloroform aufgenommen und mit Aktiv-Kohle erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel abgezogen und das so erhaltene Rohprodukt dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel 60, Hexan/Ether, 2 : 1).

Ausbeute: 160mg Tricyclo[5.3.2.0^{2,6}]-dodec-2(6)-en-11,12-dicarbonsäureanhydrid (34) (92%).

NMR-Spektrum: Abb. 9

IR-Spektrum: Abb. 44

Massenspektrum: m/e (%): 232 (M^+ , 41), 204 (50), 160 (39),
159 (100), 133 (69), 131 (52), 117 (72),
91 (58)

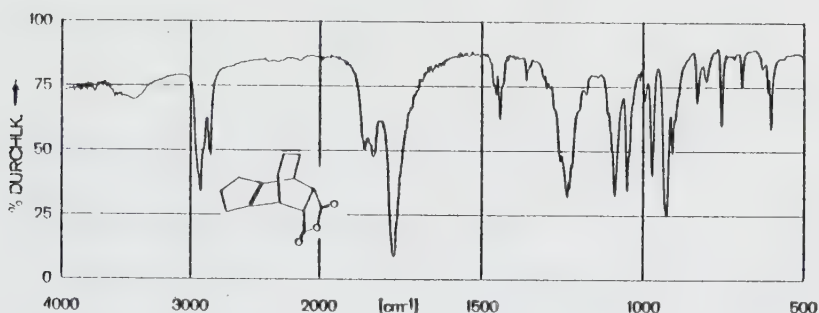


Abb. 44: IR-Spektrum von 34 (KBr)

12.4.10. Flow-Thermolyse des Olefins 18. Reaktion der Öffnungs- produkte mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion

Als Thermolysesystem diente ein senkrecht stehendes, 50cm langes, mit Quarzsplittern gefülltes Quarzrohr mit einem Durchmesser von 1cm, das sich in einem thermostatisierten Heizmantel befand. Den oberen Abschluß des Rohres bildete eine gasdichte Durchstichkappe, während sich am unteren Ende ein auf $-196^{\circ}C$ gekühlter Zweihals-Kolben befand, der auch den Anschluß zur Ölpumpe besaß.

Unter permanentem Evakuieren wurden je 100 μ l einer 20%igen Lösung des Olefins 18 in Benzol durch das Septum in das Thermolysesystem eingespritzt. Die Analyse der ausgefrorenen Produkte erfolgte gaschromatographisch.

GC-Bedingungen: Carbowax 20M Kapillarsäule, 50m, 115°C

Retentionszeiten: 18: t_R = 14 min
29: t_R = 30 min
19: t_R = 33 min

Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 4 (S. 37) wiedergegeben.

Es zeigte sich, daß die Reaktion im Hinblick auf einen möglichst großen Anteil des gewünschten Diens 19 am günstigsten bei einer Temperatur von 350°C durchgeführt werden konnte. Zur Darstellung von 19 in präparativem Maßstab wurden so bei 350°C 20ml einer 20%igen Lösung von 18 in Benzol kontinuierlich thermolysiert. Das Pyrolysat wurde sodann unter Rühren mit so viel festem 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion versetzt, bis die Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial 18 konnte anschließend durch Umkondensieren im Ölpumpenvakuum in eine auf -78°C gekühlte Vorlage zurückgewonnen und erneut zur Thermolyse eingesetzt werden. Der rotbraune feste Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und über eine 20cm lange Kieselgel-Säule filtriert. Dabei verblieb das überschüssige Triazolindion auf der Säule. Nach dem Abziehen des Chloroforms wurde das Rohprodukt dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (Merck-Fertigplatten, Kieselgel 60, Laufmittel: Hexan/Ether, 1 : 1). Auf diese Weise wurden 1,4g

eines Isomerengemisches der Addukte 35 und 30 erhalten. Die Feinauftrennung dieses Gemisches (Merck-Fertigsäule, Kieselgel 60, Größe C, Laufmittel: Hexan/Ether, 1 : 1) ergab 988mg des für die weitere Synthese benötigten Adduktes 35, welches aus Hexan in feinen weißen Nadeln kristallisiert.

NMR-Spektrum: Abb. 10

IR-Spektrum: Abb. 45

Massenspektrum: m/e (%): 309 (M^+ , 3), 190 (6), 134 (8),
119 (61), 105 (20), 92 (100), 77 (40)

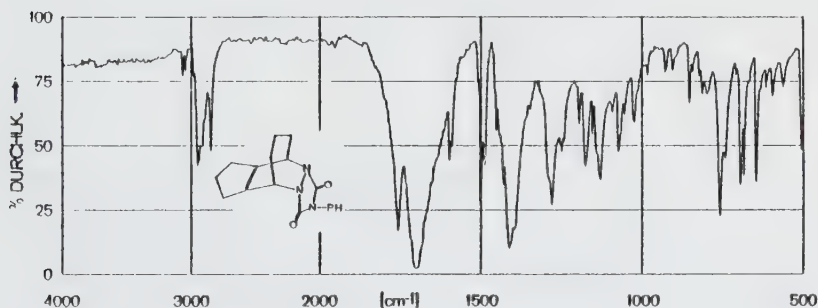


Abb. 45: IR-Spektrum von 35 (KBr)

12.4.11: Hydrierung des Diels-Alder-Adduktes 35

900mg des Diels-Alder-Adduktes 35 wurden in 20ml Eisessig gelöst, mit 300mg Platin-IV-oxid versetzt und unter Rühren bei Raumtemperatur unter Normaldruck hydriert. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch mit etwa 100ml Wasser verdünnt, mit Koch-

salz gesättigt und 5mal mit je 50ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden sodann mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert, noch 3mal mit je 50ml Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer verblieb ein weißer kristalliner Rückstand, der sich NMR-spektroskopisch als 4:1-Gemisch der Isomeren 36a und 36b zu erkennen gab.

Ausbeute: 840mg (90%)

NMR-Spektrum: Abb. 11

IR-Spektrum: Abb. 46

Massenspektrum: m/e (%): 318 ($(M+1)^+$, 22), 317 (M^+ , 100), 235 (91), 193 (8), 166 (7), 135 (31), 134 (22)

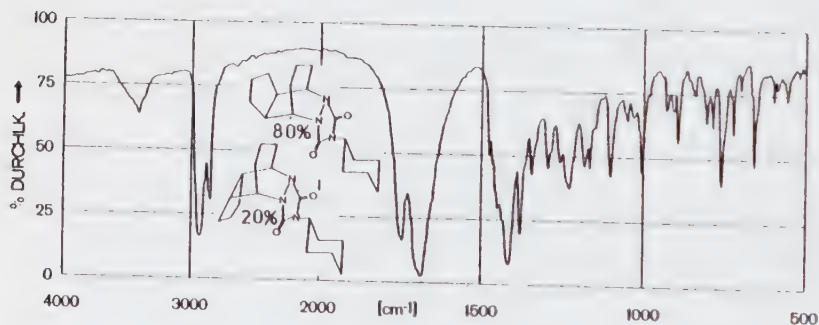


Abb. 46: IR-Spektrum von 36 (80% 36a, 20% 36b) (KBr)

12.4.12. Darstellung der Diazaverbindung 11

a) Verseifungsversuch mit Kalium-tert.-butylat/DMSO bei Raumtemperatur:

50mg des hydrierten Diels-Alder-Adduktes 36 wurden in 5ml einer Lösung von 1g Kalium-tert.-butylat in 15ml DMSO und 150µl Wasser gelöst und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 20ml Eiswasser gegossen und mit einer auf pH = 3 eingestellten und gepufferten Kupfer-II-chlorid-Lösung versetzt. Dabei entstand jedoch nicht der erwartete rote Niederschlag des Kupferkomplexes. Die Extraktion der Lösung mit Methylenchlorid ergab 47mg nicht umgesetztes 36.

b) Verseifungsversuch mit Kaliumhydroxid/Ethylenglykol bei 160°C:

120mg des hydrierten Diels-Alder-Adduktes 36 wurden in einer Lösung aus 400mg Kaliumhydroxid in 2ml Ethylenglykol gelöst, 10 Minuten unter Argon gerührt und dann 3 Stunden auf 160°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 10ml Wasser verdünnt und 5mal mit je 100ml Ether extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb nicht die erwartete Hydrazoverbindung 37, sondern 108mg nicht umgesetztes 36 zurück.

c) Verseifung mit Kalium-tert.-butylat/DMSO bei 140°C:

100mg des hydrierten Diels-Alder-Adduktes 36 wurden in 5ml einer Lösung von 1,5g Kalium-tert.-butylat in 15ml DMSO und

150µl Wasser gelöst und unter Rühren unter Argon auf 140°C erhitzt. Nach 1 Stunde Reaktionszeit wurde die Lösung abgekühlt und auf 20ml Eiswasser geschüttet. Die so erhaltene trübe Mischung wurde sodann mit einer Lösung von 2g Kupfer-II-chlorid-dihydrat in 15ml Wasser und 2ml konz. Salzsäure vereinigt, die zuvor mit Natriumacetat auf pH = 3 eingestellt worden war.

Nach einigen Sekunden bildete sich ein rotbrauner, voluminöser Niederschlag. Nach dem Absetzen über Nacht wurde dieser Niederschlag abfiltriert und mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Ausbeute: 85mg Kupferkomplex

Diese 85mg des Kupferkomplexes wurden nun in ca. 30ml Wasser aufgeschlämmt und mit 1g festem Kaliumhydroxid versetzt, worauf sofort gelbes Kupfer-I-oxid gebildet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann 6mal mit insgesamt 500ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Hexan/Ether (1 : 2) aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säule (gefüllte Pasteurpipette) filtriert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel blieben weiße Kristalle der Diazaverbindung 11 zurück.

Ausbeute: 43mg (ca. 80% bezogen auf eingesetztes 36)

60 MHz-NMR-Spektrum: Abb. 12

270 MHz-NMR-Spektrum: Abb. 13

IR-Spektrum: Abb. 47

Massenspektrum: m/e (%): 164 (M^+ , 15), 136 (19),
107 (46), 94 (100, 93 (33), 92 (39),
80 (62), 79 (68)

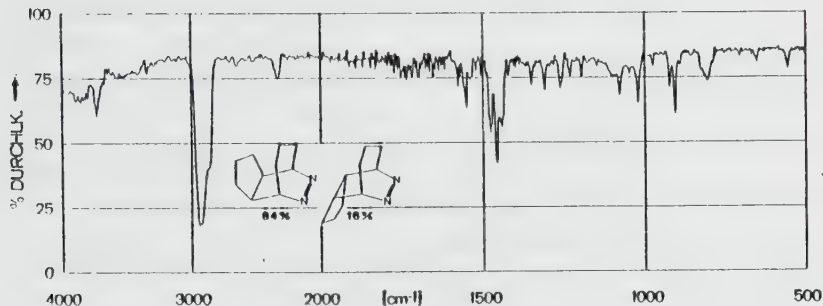


Abb. 47: IR-Spektrum von 11 (KBr)

12.5. Gasphasenthermolyse der Diazaverbindung 11

Die Thermolyse der Diazaverbindung 11 wurde in der von SCHMIDT ¹⁸⁾ beschriebenen Apparatur durchgeführt. Bei 4 Temperaturen zwischen 220°C und 350°C wurden je 50 µl einer 10%igen Lösung des Isomerengemisches, bestehend aus 84% 11a und 16% 11b, 30 bis 85 Minuten lang thermolysiert. Nach dem Auskondensieren wurden die Produkte gaschromatographisch analysiert.

Säule 1: 50m Squalan-Glaskapillarsäule, 100°C

Säule 2: 50m OV275-Kapillarsäule, 70°C

Säule 3: 2m TCEP 10%, 90°C

Retentionszeiten siehe Tabelle 20 (S. 142)

Die Produktverteilung der einzelnen Thermolysen ergibt sich aus Tabelle 5 (S. 48).

12.6. Photolyse der Diazaverbindung 11

100µl einer 2%igen Lösung der Diazaverbindung 11 (84% 11a, 16% 11b) in Pentan wurden in einem Pyrex-Röhrchen (verkürztes, dickwandiges NMR-Röhrchen) unter Eiskühlung mit Hilfe einer HPK 125W-Lampe (Philips) 2 Stunden lang bestrahlt.

Die Analyse der Produkte erfolgte gaschromatographisch wie unter 12.3. und 12.5. beschrieben. Die Produktverteilung wird aus Tabelle 6 (S. 50) ersichtlich.

12.7. Darstellung von 6,7-Diazabicyclo[3.2.2]-non-6-en (38) ³⁶⁾

a) Reaktion von Cyclohepta-1,3-dien mit Triazolindion:

Eine Lösung von 20g Cyclohepta-1,3-dien in 150ml Aceton wurde unter Rühren bei 0°C portionsweise mit 37,3g 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion ²¹⁾ versetzt. Die tiefrote Farbe des Dienophils verschwand augenblicklich und das Diels-Alder-Addukt fiel in Form eines weißen Niederschlages aus. Nach dem Absaugen wurde dieser aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 48,6g (85%)

b) Hydrierung des Diels-Alder-Adduktes:

27g des Diels-Alder-Adduktes wurden in 1l Tetrahydrofuran gelöst, mit 1g Katalysator versetzt (10% Palladium auf Aktivkohle) und in einer konventionellen Hydrierapparatur unter Normaldruck hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators

wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 25,9g (95%)

c) Darstellung des Kupferkomplexes:

In einem 500ml-Dreihalskolben wurde eine Mischung aus 25g des hydrierten Diels-Alder-Adduktes, 60g Kaliumhydroxid und 125ml Ethylenglykol ca. 10 Minuten unter Argon gerührt. Dann wurde das Gemisch 40 Minuten lang auf 160°C-170°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 120ml Wasser hinzugefügt und die Mischung sorgfältig in mehreren Portionen mit insgesamt 1l Ether ausgeschüttelt. Der Ether wurde dann am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand in etwa 1l Wasser emulgiert. Diese Emulsion wurde schnell in eine Lösung von 110g Kupfer-II-chlorid-dihydrat in 1l Wasser eingerührt, wobei sich sofort der voluminöse, zinnoberrote Niederschlag des Kupferkomplexes bildete. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen.

Ausbeute: 16g (77%)

d) Darstellung der Diazaverbindung 38:

16g des Kupferkomplexes wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit etwas konzentrierter Kalilauge versetzt. Dabei ging die zinnoberrote Farbe des Komplexes in das Ockergelb des Kupfer-I-oxids über. Das Reaktionsgemisch wurde sorgfältig mit 500ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers

am Rotationsverdampfer blieb die Diazaverbindung 38 in Form weißer Kristalle zurück.

Ausbeute: 5,3g (60%)

NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS):
 $\delta = 1,6$ ppm (m, 6H)
 $\delta = 2,75$ ppm (m, 4H)
 $\delta = 5,08$ ppm (m, 2H)

12.8. Gasphasenthermolyse von 6,7-Diazabicyclo[3.2.2]-non-6-en (38)

a) im Flow-System:

Je 100 μ l einer 10%igen Lösung der Diazaverbindung 38 in Pentan wurden im Injektorblock des Gaschromatographen (430°C) pyrolysiert. Es ergaben sich 2 Produkte, die anhand ihrer NMR-Spektren als Bicyclo[3.2.0]-heptan (39) und Hepta-1,6-dien (40) identifiziert wurden.

Präparative GC-Trennung: TCEP 20%, 3m, 50°C

Retentionszeiten: 40: $t_R = 2,0$ min
39: $t_R = 2,8$ min

Produktverteilung: 38% 39, 62% 40

b) im statischen System:

100 μ l einer 10%igen Lösung der Diazaverbindung 38 in Pentan wurden in einem 20l-Pyrex-Kolben in einem Heißluftthermostaten bei 230°C thermolysiert. Es stellte sich ein Druck von 1-2 Torr ein. Nach 30 Minuten wurden die Produkte auskondensiert und

gaschromatographisch analysiert. Als einzige Produkte ließen sich wieder Bicyclo[3.2.0]-heptan (39) und Hepta-1,6-dien (40) im Verhältnis 37,7 : 62,3 nachweisen, was mit den Ergebnissen der Flow-Thermolysen völlig übereinstimmt.

Bicyclo[3.2.0]-heptan (39)

NMR-Spektrum (CCl_4 , TMS):
 $\delta = 1,5 \text{ ppm (m, 6H)}$
 $\delta = 1,6 - 2,3 \text{ ppm (m, 4H)}$
 $\delta = 2,7 \text{ ppm (m, 2H)}$

Hepta-1,6-dien (40)

NMR-Spektrum (CCl_4 , TMS):
 $\delta = 1,55 \text{ ppm (m, 2H)}$
 $\delta = 2,1 \text{ ppm (m, 4H)}$
 $\delta = 5,0 \text{ ppm (m, 4H)}$
 $\delta = 5,8 \text{ ppm (m, 2H)}$

12.9. Kinetik der thermischen Valenzisomerisierung von
Tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]-dec-1(7)-en (18)

Die Thermolyse des Olefins 18 wurde in der von SCHMIDT ¹⁸⁾ beschriebenen Apparatur durchgeführt. Jeweils 50 μl einer 10%igen Lösung von 18 in Pentan wurden zur Thermolyse eingesetzt. Die Reaktion wurde zwischen 160°C und 200°C verfolgt. Die Zusammensetzung des Thermolysates wurde gaschromatographisch bestimmt.

GC-Bedingungen: Carbowax 20M, 50m Kapillarsäule, 115°C

Retentionszeiten: $\underline{18}$: $t_R = 14 \text{ min}$
 $\underline{19}$: $t_R = 33 \text{ min}$
 $\underline{29}$: $t_R = 30 \text{ min}$

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die zeitliche Abnahme des Ausgangsmaterials verfolgt. Die Ergebnisse der Messungen bei den 5 untersuchten Temperaturen sind in den Tabellen 21 bis 25 dargestellt.

Tabelle 21: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{18}$ bei 158,98°C

t [sec]	$\underline{18}$ [%]	$\underline{19}$ [%]	$\underline{29}$ [%]
7200	87,00	2,53	10,47
18000	67,75	3,28	28,97
28800	53,76	3,61	42,63
43200	39,73	3,88	56,39
54000	31,71	4,09	64,20

$$k = (2,147 \pm 0,025) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 22: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 18 bei
168,84°C

t [sec]	<u>18</u> [%]	<u>19</u> [%]	<u>29</u> [%]
3600	82,42	3,03	14,55
7200	68,29	3,35	28,36
10800	56,26	3,62	40,12
14400	45,93	3,91	50,16
18000	37,25	4,17	58,59

$$k = (5,514 \pm 0,070) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 23: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 18 bei
178,70°C

t [sec]	<u>18</u> [%]	<u>19</u> [%]	<u>29</u> [%]
900	88,35	2,82	8,82
1800	78,72	3,26	18,02
2700	68,92	3,65	27,43
3600	62,21	3,70	34,09
5400	49,32	3,99	46,69
7200	38,47	4,27	57,27
9000	30,07	4,43	65,50
10800	24,94	4,48	70,57
12600	18,76	4,74	76,49
14400	14,69	4,85	80,46

$$k = (13,187 \pm 0,119) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 24: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 18
bei 188,56°C

t [sec]	<u>18</u> [%]	<u>19</u> [%]	<u>29</u> [%]
900	74,47	3,55	21,98
1800	56,22	4,01	39,77
2700	43,10	4,27	52,64
3600	31,70	4,58	63,72
4500	24,97	4,69	70,34
5400	17,56	4,94	77,51

$$k = (31,643 \pm 0,689) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 25: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 18
bei 198,42°C

t [sec]	<u>18</u> [%]	<u>19</u> [%]	<u>29</u> [%]
600	62,72	3,89	33,39
1200	40,40	4,56	55,05
1800	25,62	5,06	69,32
2400	16,44	5,14	78,42
3000	11,07	5,19	83,73

$$k = (72,816 \pm 1,003) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 36,12 \pm 0,16 \text{ kcal/mol} \quad (150,98 \pm 0,67 \text{ kJ/mol})$$

$$A = (4,00 \pm 0,79) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

12.10. Darstellung von cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-
bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66)

12.10.1. Photoaddition von Cyclopenten-1,2-dicarbonsäure-
anhydrid (20) an cis-Buten-2

a) unsensibilisiert:

10g Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (20) wurden in 150ml Methylenchlorid gelöst und auf -10°C abgekühlt. Dann wurden 50ml vorgekühltes cis-Buten-2 dazugegeben und die Lösung in einer Quarz-Apparatur bei -45°C 24 Stunden lang mit einer HPK 125W-Lampe (Philips) bestrahlt. Das nicht verbrauchte cis-Buten-2 wurde abgedampft und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Umsatz betrug 71% (NMR). Das Photoaddukt konnte säulenchromatographisch (Kieselgel 60, 0,2-0,5mm, Hexan/Ether, 2 : 1) vom Ausgangsmaterial 20 abgetrennt werden. Verluste auf der Säule waren nicht zu vermeiden. Die Feinauftrennung der isomeren Photoaddukte 70a und 70b, die im Verhältnis 1 : 1 vorlagen, konnte durch Säulenchromatographie auf einer Merck-Fertigsäule erreicht werden (Laufmittel: Hexan/Ether, 2 : 1).

b) sensibilisiert:

50g Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (20) und 5g Benzophenon wurden in 80ml Methylenchlorid gelöst und auf -10°C abgekühlt. Dann wurden 350ml vorgekühltes cis-Buten-2 dazugegeben und die Lösung bei -45°C 195 Stunden lang mit einer

HPK 125W-Lampe (Philips) bestrahlt. Der Umsatz betrug 93% (NMR). Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a) beschrieben. Die Photoaddukte 70a und 70b waren im Verhältnis 1 : 9 entstanden.

syn-cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-heptan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid (70a)

NMR-Spektrum: Abb. 15

IR-Spektrum: Abb. 48

Massenspektrum: m/e (I): 194 (M^+ , 1), 150 (27), 135 (72), 122 (100), 107 (62), 93 (87), 79 (75), 41 (49), 39 (67)

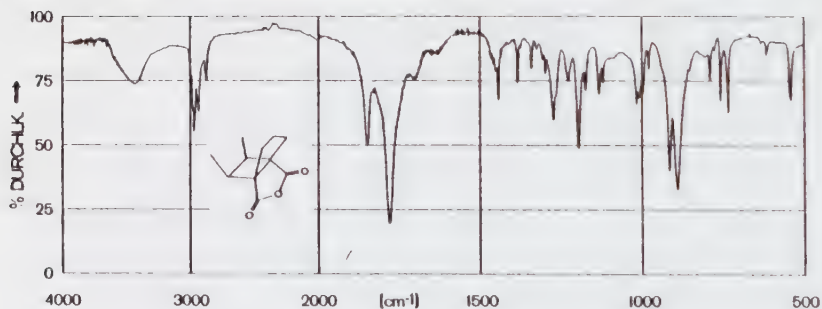


Abb. 48: IR-Spektrum von 70a (KBr)

anti-cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-heptan-1,5-dicarbon-
säureanhydrid (70b)

NMR-Spektrum: Abb. 16

IR-Spektrum: Abb. 49

Massenspektrum: m/e (%): 194 (M^+ , 1), 150 (32), 135 (72),
122 (83), 107 (73), 93 (100), 79 (79),
78 (46), 41 (47), 39 (51)

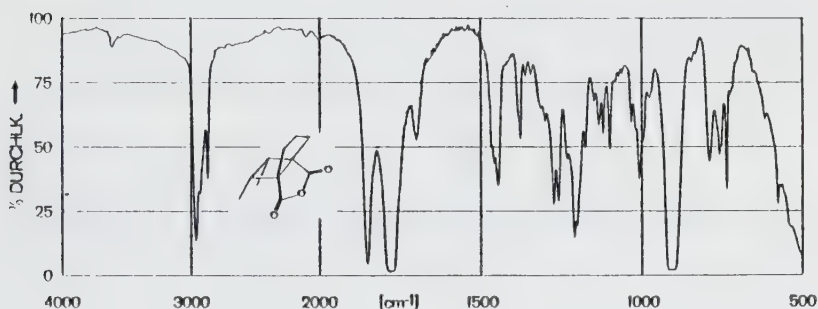


Abb. 49: IR-Spektrum von 70b (KBr)

12.10.2. Kolbe-Elektrolyse der Photoaddukte 70a und 70b

12g des Photoaddukt-Isomerenengemisches (50% 70a, 50% 70b) wurden mit 10g Triethylamin versetzt. Dann wurde unter Rühren 7ml Wasser dazugegeben, wobei sich das Gemisch bis auf ca. 65°C erwärmte. Nach dem Abkühlen wurde mit ca. 170ml Pyridin versetzt und unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis elektrolysiert.

Dabei wurde der Strom so reguliert, daß die Reaktionstemperatur zwischen 0°C und +10°C blieb. Nach 5 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und das schwarze Gemisch 3mal mit je 400ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden dann 3mal mit je 1l Wasser, einmal mit 1l 3%iger Salzsäure und 2mal mit je 1l Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Pentans verblieb 1g eines gelben Öls, das zu 10% das gewünschte Olefin 65 enthielt ($\approx$ 3% Ausbeute). Die Abtrennung erfolgte gaschromatographisch.

GC-Bedingungen: Apiezon L 10%, 2m, 90°C

65: $t_R = 18 \text{ min}$

12.10.3. Darstellung von 2-Ethylidencyclopentanon (73) ⁵⁶⁾

a) 1-Morpholinocyclopenten:

Eine Mischung aus 216ml (205g) Cyclopentanon, 600ml Morpholin und 900ml Benzol wurde 15 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In dieser Zeit wurden etwa 60ml Wasser abgeschieden. Nach Beendigung der Reaktion wurden das überschüssige Morpholin und das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Kp.¹²: 104-107°C

Ausbeute: 336g (90% der Theorie)

b) 2-Ethylidencyclopentanon (73):

204g (1,33mol) 1-Morpholinocyclopenten und 44g (1,00 mol) Acetaldehyd in 200ml Benzol wurden unter Rückfluß mit aufgesetztem Wasserabscheider 20 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine Mischung aus 150ml konzentrierter Salzsäure und 150ml Wasser unter Rühren dazugetropft. Anschließend wurde mit 100ml Benzol versetzt und noch 1 Stunde nachgerührt. Nach der Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch einmal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzollösungen wurden säurefrei gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Kp.⁴: 56-58°C (Lit. 56): Kp.³: 58°C)
 n_D^{20} : 1,4867 (Lit. 56): n_D^{20} : 1,4870)
 Ausbeute: 19g (17,3% der Theorie)

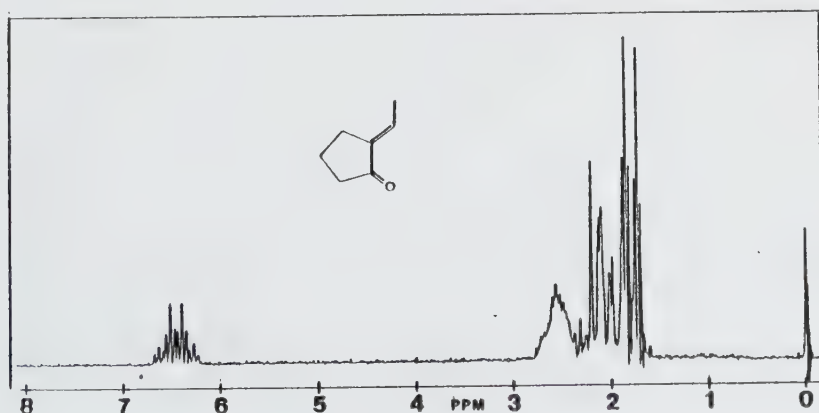


Abb. 50: 60 MHz-NMR-Spektrum von 73 (CCl_4 , TMS)

12.10.4. Darstellung von 2-Ethylidencyclopentanon-
ethylenketal (74)

11g (0,1 mol) 2-Ethylidencyclopentanon (73) und 9,3g (0,15 mol) Ethylenglykol wurden in 150ml Benzol gelöst und nach Zusatz von ca.100mg p-Toluolsulfonsäure 24 Stunden unter Rückfluß am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum in eine gekühlte Vorlage (Aceton/Trockeneis) destilliert. $K_p^{0,1}$: 40-60°C.

Das Destillat enthielt neben dem gewünschten Ketal 74 etwa 50% des Ausgangsmaterials 73. Eine Trennung von Ketal und Keton konnte in kleinen Mengen gaschromatographisch erreicht werden (Apiezon L, 5%, 1m, 90°C).

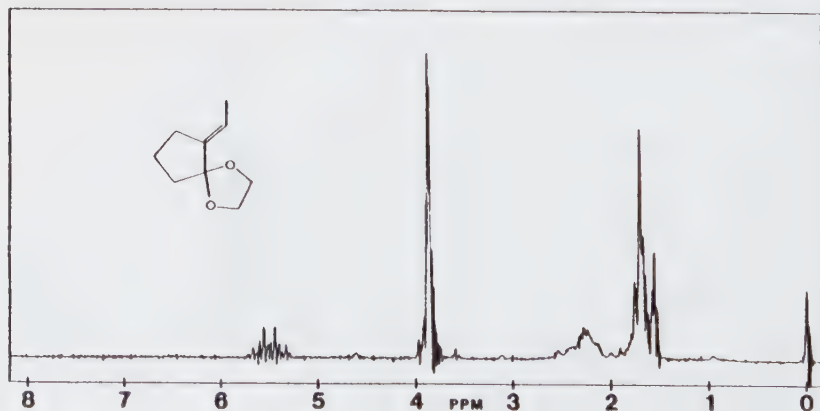


Abb. 51: 60 MHz-NMR-Spektrum von 74 (CCl_4 , TMS)

12.10.5. Darstellung von Z,E- (67) und E,E-1,2-Diethyliden-
cyclopentan (68)

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 250ml einer 15%igen Lösung von Butyllithium in Hexan (0,375 mol) mit 1l absolutem Ether verdünnt und unter Rühren mit 145g (0,5 mol) Triphenylethylphosphoniumbromid versetzt. Es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt und dann im Laufe einer Stunde 22g (0,2 mol) 2-Ethylidencyclopentanon (11) unter Eiskühlung und kräftigem Rühren zugetropft. Sodann wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur und anschließend noch 3 Stunden unter Rückfluß (35°C) nachgerührt. Bis hierher erfolgten alle Manipulationen unter Sauerstoff-Ausschluß.

Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig mit 100ml Wasser versetzt und dann 2mal mit je 1l Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel schonend abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum bei 80°C umkondensiert, um die schwerflüchtigen Bestandteile abzutrennen. Das Destillat enthielt 1,3% an nicht umgesetztem Keton 73, 86,2% E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68) und 12,5% Z,E-1,2-Diethylidencyclopentan (67).

Die Abtrennung der isomeren Diene erfolgte gaschromatographisch. GC-Bedingungen: Aplezon L; 10%, 3m, 130°C

Retentionszeiten: 73: $t_R = 7,7$ min
68: $t_R = 9,7$ min
67: $t_R = 8,6$ min

E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68)

NMR-Spektrum: Abb. 18

IR-Spektrum: Abb. 52

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 252\text{nm}$, $\epsilon = 100001/\text{mol} \cdot \text{cm}$ (n-Hexan)

Massenspektrum: m/e (%): 122 (M^+ , 81), 107 (50), 93 (100),
91 (46), 79 (84), 77 (39), 41 (21), 39 (24)

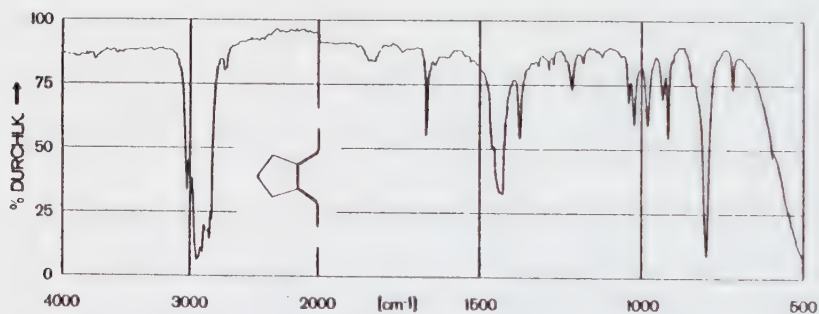


Abb. 52: IR-Spektrum von 68 (Film, 0,025mm)

Z,E-1,2-Diethylidencyclopentan (67)

NMR-Spektrum: Abb. 19

IR-Spektrum: Abb. 53

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 244\text{nm}$, $\epsilon = 117001/\text{mol} \cdot \text{cm}$ (n-Hexan)

Massenspektrum: m/e (%): 122 (M^+ , 77), 107 (49), 93 (100),
91 (47), 79 (85), 77 (40), 41 (22), 39 (26)

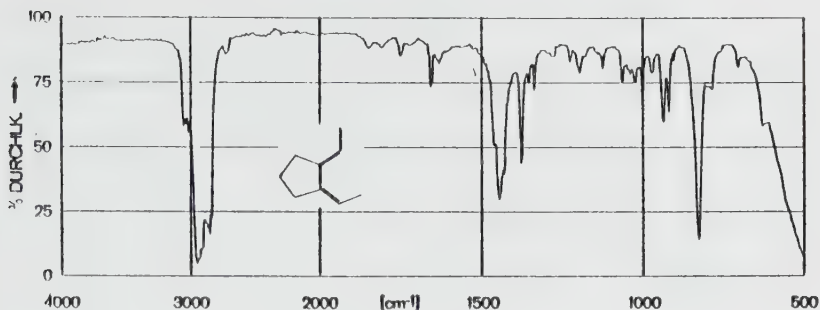


Abb. 53: IR-Spektrum von 67 (Film, 0,025mm)

12.10.6. Photochemischer Ringschluß von Z,E-(67) und E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68)

14g des rohen 1,2-Diethylidencyclopentan-Isomerengemisches wurden in 1l Pentan gelöst und unter Argon in einer Belichtungsapparatur aus Quarzglas mit Hilfe einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe des Typs 100W der Fa. Gräntzel bestrahlt. Die Temperatur betrug dabei etwa 10°C. Der Verlauf der Photolyse wurde gaschromatographisch verfolgt (Tabelle 26).

GC-Bedingungen: 50m Kapillarsäule DC200, 80°C

Retentionszeiten:	<u>67</u> :	$t_R = 28,5$ min
	<u>68</u> :	$t_R = 32$ min
	<u>65</u> :	$t_R = 18$ min
	<u>66</u> :	$t_R = 14,5$ min
	<u>76</u> :	$t_R = 22$ min

Tabelle 26: Verlauf der Photolyse von 67 und 68

t [Std.]	<u>68</u> [%]	<u>67</u> [%]	<u>65</u> [%]	<u>66</u> [%]	<u>76</u> [%]
0	87,3	12,7	-	-	-
10	38,5	53,5	3,2	2,3	2,5
48	20,9	59,7	8,1	5,5	5,9
98	13,7	48,1	16,3	7,6	14,2
150	9,5	36,3	19,9	14,3	20,0
335	3,5	18,5	30,7	17,8	29,5
503	0,2	6,1	37,4	22,8	33,6

Nach etwa 500 Stunden wurde die Belichtung abgebrochen und das Pentan bei Normaldruck schonend abdestilliert. Die letzten Lösungsmittelreste wurden durch kurzes Abziehen im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zur Abtrennung polymerer Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Temperaturen bis 60°C umkondensiert.

Ausbeute: 8g Isomerengemisch

Die Produkte 65, 66 und 76 konnten durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden.

GC-Bedingungen: Apiezon L 10%, 2m, 75°C

Retentionszeiten: 66: $t_R = 13 \text{ min}$

65: $t_R = 20 \text{ min}$

76: $t_R = 33 \text{ min}$

Einspritzmenge: max. 50µl

cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (65)

NMR-Spektrum: Abb. 17

IR-Spektrum: Abb. 54

Massenspektrum: m/e (%): 122 (M^+ , 42), 107 (42), 93 (67),
91 (53), 79 (100), 77 (45), 41 (35), 39 (36)

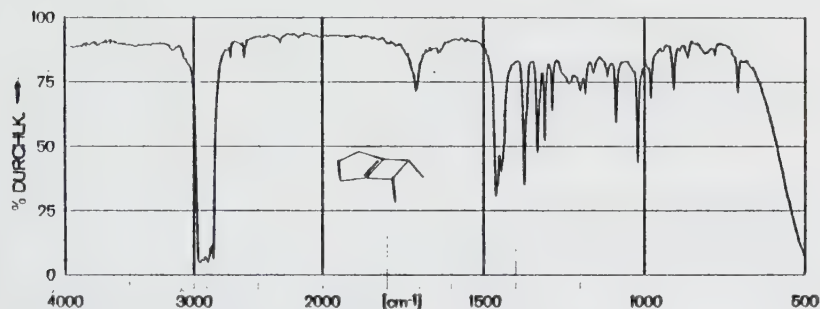


Abb. 54: IR-Spektrum von 65 (Film, 0,025mm)

trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66)

NMR-Spektrum: Abb. 20

IR-Spektrum: Abb. 55

Massenspektrum: m/e (%): 122 (M^+ , 65), 107 (47), 93 (96),
91 (51), 79 (100), 77 (45), 41 (30), 39 (37)

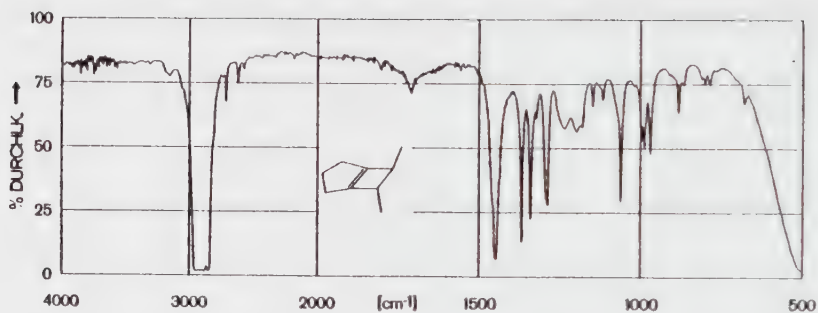


Abb. 55: IR-Spektrum von 66 (Film, 0,025mm)

1-Ethyl-2-vinylcyclopenten (76)

NMR-Spektrum: Abb. 21

IR-Spektrum: Abb. 56

Massenspektrum: m/e (%): 122 (M^+ , 63), 107 (46), 93 (100),
91 (47), 79 (79), 77 (42), 41 (31), 39 (33)

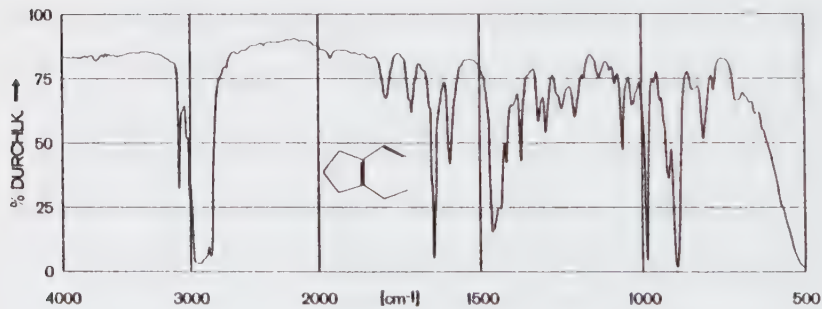


Abb. 56: IR-Spektrum von 76 (Film, 0,025mm)

12.11. Gasphasenthermolyse von cis- (65) und trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66)

Die Cyclobutene 65 und 66 wurden in der von SCHMIDT ¹⁸⁾ beschriebenen Apparatur thermolysiert. Durch zweimalige gaschromatographische Reinigung konnten 65 und 66 zuvor in einer Isomerenreinheit von >99,99% erhalten werden.

Vorabtrennung: Apiezon L, 10%, 2m, 75°C

65: $t_R = 20$ min, 66: $t_R = 13$ min

Feinabtrennung: Cyanoethylformamid, 10%, 4m, 50°C

65: $t_R = 6$ min, 66: $t_R = 5$ min

Jeweils 20 μ l einer etwa 5%igen Lösung von 65 bzw. 66 in Pentan wurden zur Thermolyse in den Ofen injiziert. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 125°C und 200°C. Nach Reaktionszeiten zwischen 10 Minuten und 2 Stunden wurden die Produkte auskondensiert und gaschromatographisch analysiert.

GC-Bedingungen:

a) 50m-Glaskapillarsäule Squalan K 40, 80°C

Retentionszeiten: 66: 8,3 min, 65: 10,8 min, 76: 14,9 min,
67: 20,1 min, 68: 22,6 min

b) TCEP 10%, 2m, 60°C

Retentionszeiten: 66: 1,2 min, 65: 1,6 min, 76: 4,0 min,
67: 6,1 min, 68: 7,9 min

Die Ergebnisse der einzelnen Thermolysen sind in Tabelle 10 (S. 91) und Tabelle 11 (S. 92) dargestellt.

12.12. Kinetik der thermischen Valenzisomerisierung von
cis-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (65)

Die thermische Ringöffnung von 65 wurde in einem statischen Gasphasenthermolysesystem mit unmittelbar angeschlossenen Gaschromatographischen Analysensystem durchgeführt. Eine Beschreibung dieser Apparatur geben ROTH und BREUCKMANN ⁶¹⁾. Für jede Thermolyse wurden 100 µl einer 10%igen Lösung des Olefins 65 in n-Oktan eingesetzt. Neben dem als Hauptprodukt erwarteten Z,E-1,2-Diethylidencyclopentan (67) konnten auch kleine Mengen an E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68) sowie bei den höheren Temperaturen geringe Mengen des Wasserstoffverschiebungsproduktes 1-Ethyl-2-vinylcyclopenten (76) nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde wurde zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten die zeitliche Abnahme des Ausgangsmaterials verfolgt.

GC-Bedingungen: TCEP 10%, 2m, 65°C

Retentionszeiten:	<u>65</u> :	$t_R = 1,9 \text{ min}$
	<u>67</u> :	$t_R = 5,5 \text{ min}$
	<u>68</u> :	$t_R = 7,1 \text{ min}$
	<u>76</u> :	$t_R = 3,9 \text{ min}$

Der bei 6 Temperaturen zwischen 103°C und 154°C gemessene zeitliche Verlauf der Reaktion ergibt sich aus den Tabellen 27 bis 32.

Tabelle 27: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 65
bei 103,58°C

t [sec]	<u>65</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	99,92	0,08
6000	95,82	4,18
15000	89,21	10,79
20100	85,78	14,22
81300	54,96	45,04
90200	51,43	48,57
99900	47,93	52,07
107600	45,33	54,67
169000	28,85	71,15
177900	27,03	72,97
194100	24,05	75,95

$$k = (7,339 \pm 0,009) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 28: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 65
bei 114,27°C

t [sec]	<u>65</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	99,75	0,25
1300	96,85	3,15
3200	92,38	7,62
8900	80,90	19,10
15300	69,01	30,99
23300	56,78	43,22
55500	25,72	74,28
64700	20,23	79,77

$$k = (2,463 \pm 0,008) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 29: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 65
bei 124,80°C

t [sec]	<u>65</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	99,96	0,04
700	94,73	5,27
2000	86,47	13,53
4000	74,38	25,62
6000	63,90	36,10
8200	54,32	45,68
10100	47,10	52,90
13200	37,31	62,69
15000	32,63	67,37
17500	27,03	72,97
26100	14,10	85,90

$$k = (7,510 \pm 0,011) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 30: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 65
bei 133,87°C

t [sec]	<u>65</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	93,44	6,56
1100	80,03	19,97
2000	67,48	32,52
3000	55,54	44,46
4000	46,06	53,94
5000	38,18	61,82
6000	32,12	67,88
7000	26,26	73,74
8000	21,73	78,27
9000	17,79	82,21
10000	14,67	85,33

$$k = (1,882 \pm 0,012) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 31: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 65
bei 145,60°C

t [sec]	<u>65</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	92,50	7,50
600	69,42	30,58
1200	48,67	51,33
1700	36,53	63,47
2300	26,63	73,37
2800	19,01	80,99

$$k = (5,795 \pm 0,076) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 32: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 65
bei 154,06°C

t [sec]	<u>65</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	86,64	13,36
600	45,64	54,36
1100	23,64	76,36
1600	12,38	87,62

$$k = (1,299 \pm 0,004) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 32,70 \pm 0,08 \text{ kcal/mol} \quad (136,69 \pm 0,33 \text{ kJ/mol})$$

$$\Lambda = (6,87 \pm 0,77) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

12.13. Kinetik der thermischen Valenzisomerisierung von
trans-6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]-hept-1(5)-en (66)

Die thermische Ringöffnung von 66 wurde in der gleichen Apparatur verfolgt wie zuvor die Thermolyse des entsprechenden cis-Dimethyl-Derivates 65 (siehe 12.12.). Für jede Thermolyse wurden 100µl einer 10%igen Lösung des Olefins 66 in Cyclohexan eingesetzt. Neben dem als Hauptprodukt erwarteten E,E-1,2-Diethylidencyclopentan (68) konnten auch geringe Mengen an Z,E-1,2-Diethylidencyclopentan (67) nachgewiesen werden. Deshalb wurde auch hier zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten die zeitliche Abnahme des Ausgangsmaterials gemessen.

GC-Bedingungen: TCEP 10%, 2m, 65°C

Retentionszeiten:	<u>66</u> :	$t_R = 1,5 \text{ min}$
	<u>68</u> :	$t_R = 7,1 \text{ min}$
	<u>67</u> :	$t_R = 5,5 \text{ min}$

Der bei 8 Temperaturen zwischen 60°C und 135°C gemessene zeitliche Verlauf der Reaktion ergibt sich aus den Tabellen 33 bis 40.

Tabelle 33: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 60,80°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	99,89	0,11
4700	98,28	1,72
9800	96,01	3,99
18400	92,68	7,32
82100	70,35	29,65
84800	70,25	29,75
93400	67,33	32,67
105500	64,10	35,90
164700	49,43	50,57
171900	48,18	51,82
179900	45,71	54,29
188100	44,31	55,69

$$k = (4,314 \pm 0,026) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 34: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 70,34°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	99,90	0,10
6000	92,01	7,99
11400	85,30	14,70
16700	79,04	20,96
18700	76,80	23,20
33700	61,50	38,50

$$k = (1,439 \pm 0,039) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 35: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 80,85°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	99,61	0,39
1400	93,20	6,80
2100	90,03	9,97
3100	85,19	14,81
6300	72,27	27,73
9500	61,22	38,78
11400	55,24	44,76
14000	48,44	51,56
17500	40,27	59,73
20000	35,58	64,42
22700	30,67	69,33
28900	22,19	77,81

$$k = (5,211 \pm 0,008) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 36: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 92,21°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	98,34	1,66
700	88,24	11,76
1300	78,37	21,63
1900	70,46	29,54
2600	61,74	38,26
3200	55,01	44,99
4000	46,84	53,16
5300	37,09	62,91
6400	29,88	70,12
7500	24,68	75,32
8500	20,28	79,72
9200	17,91	82,09

$$k = (1,878 \pm 0,005) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 37: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 102,06°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	95,46	4,54
600	73,13	26,87
1100	55,82	44,18
1700	40,36	59,64
2300	28,08	71,92
2800	22,25	77,75
3300	17,33	82,67
3800	13,25	86,75
4500	9,20	90,80

$$k = (5,328 \pm 0,043) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 38: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 111,99°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	87,50	12,50
700	36,12	63,88
1300	14,91	85,09
1900	6,45	93,55

$$k = (1,451 \pm 0,014) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 39: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 122,27°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	69,33	30,67
700	6,50	93,50
1200	0,90	99,10

$$k = (3,934 \pm 0,015) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 40: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 66
bei 135,27°C

t [sec]	<u>66</u> [%]	Produkte [%]
0	100,00	-
100	28,95	71,05

$$k = 1,240 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 29,02 \pm 0,04 \text{ kcal/mol} \quad (121,30 \pm 0,17 \text{ kJ/mol})$$

$$A = (4,33 \pm 0,28) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

12.14. Darstellung von Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (77) 58)

a) 5,6-Bis-(chlormethyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en:

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und aufgesetztem Intensivkühler wurde ein Gemisch aus 500g 1,4-Dichlorbut-2-en und 132g Cyclopenta-1,3-dien 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Überschüssige Dichlorbuten am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. K_p^{10} : 95-97°C.

Ausbeute: 150g

b) 2,3-Bis-(chlormethyl)-bicyclo[2.2.1]-heptan:

20g 5,6-Bis-(chlormethyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en wurden in 300ml Essigsäureethylester gelöst und nach Zusatz von 2,5g Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle) unter Normaldruck hydriert.

Ausbeute: 19,8g

c) 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.1]-heptan:

145g 2,3-Bis-(chlormethyl)-bicyclo[2.2.1]-heptan wurden mit 140g Kaliumhydroxid in 350ml absolutem Ethanol 2 Tage lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 500ml Wasser versetzt und dann 4mal mit je 300ml Petroläther (40/60) extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit 300ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und dann über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abziehen des Petrolethers am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand über

eine verspiegelte 30cm-Vigreux-Kolonne destilliert. $Kp.^{65}$: 70°C.

Ausbeute: 45g

d) Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en:

In einem 2l-Photoreaktor mit wassergekühltem Lampenschacht aus Quarz wurde eine $2 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung von 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.1]-heptan (78) in Pentan bei 0°C unter Argon mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Typ 100W der Fa. Gräntzel) bestrahlt. Der Verlauf der Cyclisierung wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel schonend abdestilliert. Der luftempfindliche Rückstand wurde in eine kleine Destillationsapparatur überführt und bei 20 Torr destilliert. $Kp.^{20}$: 56-58°C.

Für die kinetischen Messungen wurde das Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (77) gaschromatographisch weiter gereinigt.

GC-Bedingungen: TCEPE 2,5%, 2m, 40°C

Retentionszeiten: 77: $t_R = 8$ min

78: $t_R = 11,5$ min

NMR-Spektrum (CCl_4 , TMS): $\delta = 0,85$ ppm (m, 2H)

$\delta = 1,16$ ppm (m, 2H)

$\delta = 1,53$ ppm (m, 2H)

$\delta = 2,46$ ppm (m, 4H)

$\delta = 2,84$ ppm (m, 2H)

12.15. Kinetik der thermischen Valenzisomerisierung von
Tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (77)

Die thermische Ringöffnung von 77 wurde in der gleichen Apparatur verfolgt wie die Thermolyse der entsprechenden [3.2.0]-Systeme (siehe 12.12.). Für jede Thermolyse wurden 100µl einer 10%igen Lösung von 77 in Cyclohexan eingesetzt. Als einziges Produkt konnte das 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.1]-heptan (78) nachgewiesen werden.

GC-Bedingungen: TCEP 10%, 2m + TCEPE 2,5%, 2m, 80°C

Retentionszeiten: 77: $t_R = 5,2 \text{ min}$

78: $t_R = 6,0 \text{ min}$

Der bei 8 Temperaturen zwischen 92°C und 165°C gemessene zeitliche Verlauf der Reaktion ergibt sich aus den Tabellen 41 bis 48.

Tabelle 41: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 92,38°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	99,75	0,25
1500	98,56	1,44
3200	97,16	2,84
8400	93,49	6,51
9000	91,98	8,02
67300	55,53	44,47
85500	47,65	52,35
106900	41,28	58,72
107900	39,85	60,15
154500	25,89	74,11
248000	11,79	88,21

$$k = (8,614 \pm 0,054) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 42: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 102,91°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	99,57	0,43
1300	96,23	3,77
5500	85,20	14,80
9600	75,62	24,38
14600	65,64	34,36
20000	56,40	43,60
23200	51,76	48,24
34800	37,50	62,50
47800	25,97	74,03
56000	19,48	80,52

$$k = (2,868 \pm 0,023) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 43: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 113,84°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	98,76	1,24
1000	90,96	9,04
2000	82,97	17,03
4100	68,41	31,59
6000	57,62	42,38
9500	42,19	57,81
11500	35,30	64,70
13400	30,01	69,99
14600	27,03	72,97

$$k = (8,963 \pm 0,032) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 44: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 124,01°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	97,44	2,56
1000	76,82	23,18
1700	64,05	35,95
2300	55,13	44,87
3000	46,27	53,73
3800	38,07	61,93
4500	30,95	69,05
5100	27,78	72,22
6300	19,55	80,45

$$k = (2,563 \pm 0,022) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 45: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 135,72°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	91,92	8,08
700	54,02	45,98
1300	35,42	64,58
2100	18,23	81,77
2800	10,54	89,46

$$k = (7,968 \pm 0,122) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 46: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 146,05°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	81,40	18,60
600	30,03	69,97
1100	11,61	88,39

$$k = (1,959 \pm 0,019) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 47: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 156,73°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	60,12	39,88
600	4,61	95,39

$$k = (5,131 \pm 0,007) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 48: Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 77
bei 165,15°C

t [sec]	<u>77</u> [%]	<u>78</u> [%]
0	100,00	-
100	37,01	62,99

$$k = 9,940 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 30,89 \pm 0,08 \text{ kcal/mol} \quad (129,12 \pm 0,33 \text{ kJ/mol})$$

$$\lambda = (2,57 \pm 0,30) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

12.16. Darstellung von cis- (79) und trans-3,4-Dimethyl-
tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (80)

12.16.1. Darstellung von trans-3-Hexen-2,5-dion (83) 68)

43ml 2,5-Dimethylfuran und 100g Kaliumacetat wurden in 520ml Methanol gelöst und bei -10°C tropfenweise mit einer Lösung von 20ml Brom in 250ml Methanol versetzt. Es wurde noch 1 Stunde bei etwa 0°C nachgerührt und dann mit ca. 65ml HBr-Lösung (48% HBr/Methanol, 1 : 1) versetzt, bis die Lösung schwach sauer reagierte (pH = 5). Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Reaktionslösung mit 1l gesättigter Kochsalz-Lösung versetzt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Sodann wurde mit 4mal 200ml Chloroform extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand konnte aus Cyclohexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 15,8g (34,8% der Theorie)

12.16.2. Diels-Alder-Reaktion von trans-3-Hexen-2,5-
dion (83) mit Cyclopentadien

20g trans-3-Hexen-2,5-dion (83) wurden in ca. 200ml Benzol gelöst. Dann wurden 30ml frisch destilliertes Cyclopentadien auf einmal unter Rühren dazugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei auf ca. 60°C. Nach dem Erkalten wurde noch 1 Stunde

unter Rückfluß gekocht und dann das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde anschließend mit 11 Hexan/Ether (3 : 1) über eine 30cm-Kieselgelsäule filtriert. Nach dem Abziehen des Laufmittels wurde das als Nebenprodukt entstandene Dimere des Cyclopentadiens bei 60°C-70°C im Wasserstrahlvakuum abgezogen.

Das Produkt kristallisierte aus 80ml Cyclohexan in Form weißer Nadeln.

Ausbeute: 30g trans-5,6-Diacetyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en (84)
(95% der Theorie)

NMR-Spektrum: Abb. 25

IR-Spektrum: Abb. 57

Massenspektrum: m/e (%): 178 (M^+ , 22), 135 (51), 66 (87),
43 (100)

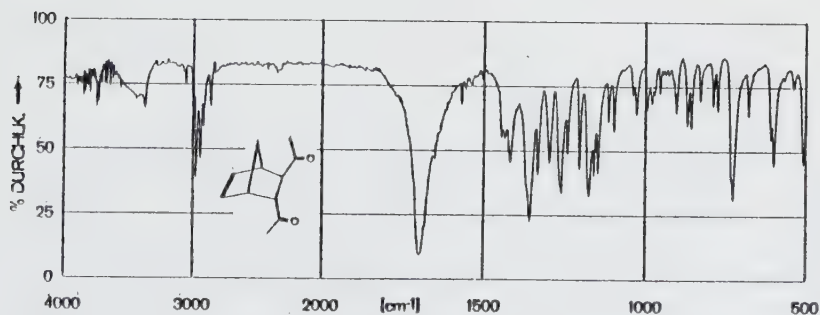


Abb. 57: IR-Spektrum von 84 (KBr)

12.16.3. Hydrierung des Diels-Alder-Adduktes 84

18g des Diels-Alder-Adduktes 84 wurden in ca. 400ml Methanol gelöst, mit 1,5g Palladium-Aktivkohle (10%) versetzt und unter Eiskühlung hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Methanol am Rotationsverdampfer abgezogen, der verbleibende Rückstand in Pentan/Ether (4 : 1) aufgenommen und über eine 10cm-Kieselgelsäule filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb das Diketon 85 als farbloses Öl zurück. Ausbeute: 17,5g trans-2,3-Diacetyl-bicyclo[2.2.1]-heptan (85) (96% der Theorie)

NMR-Spektrum: Abb. 25

IR-Spektrum: Abb. 58

Massenspektrum: m/e (%): 180 (M^+ , 2), 137 (33), 119 (30), 117 (30), 114 (45), 71 (66), 43 (100)

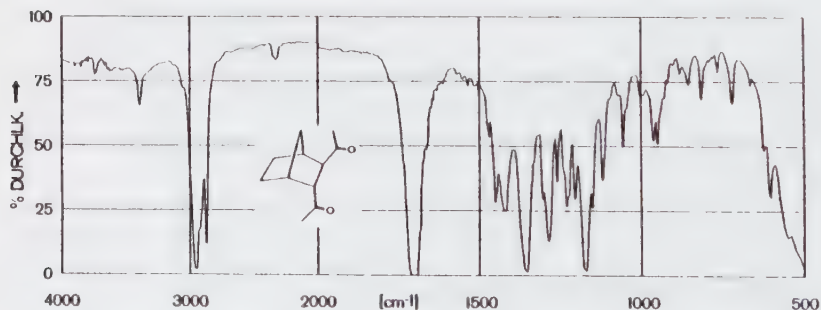


Abb. 58: IR-Spektrum von 85 (Film)

12.16.4. Reduktion des Diketons 85 mit Lithiumalanat

16,5g trans-2,3-Diacetyl-bicyclo[2.2.1]-heptan (85) wurden in 100ml absolutem Ether gelöst und unter Rühren so zu 6g Lithiumalanat in 300ml absolutem Ether zugetropft, daß der Ether leicht siedete. Nach dem Rühren über Nacht wurde zur Zerstörung des überschüssigen Lithiumalanats so viel gesättigte Natriumsulfat-Lösung zugetropft, bis kein Wasserstoff mehr frei wurde. Dann wurde filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Diol 86 blieb als farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 15,3g trans-2,3-Bis-(1-hydroxiethyl)-bicyclo[2.2.1]-heptan (86) (91% der Theorie)

NMR-Spektrum: Abb. 59

IR-Spektrum: Abb. 60

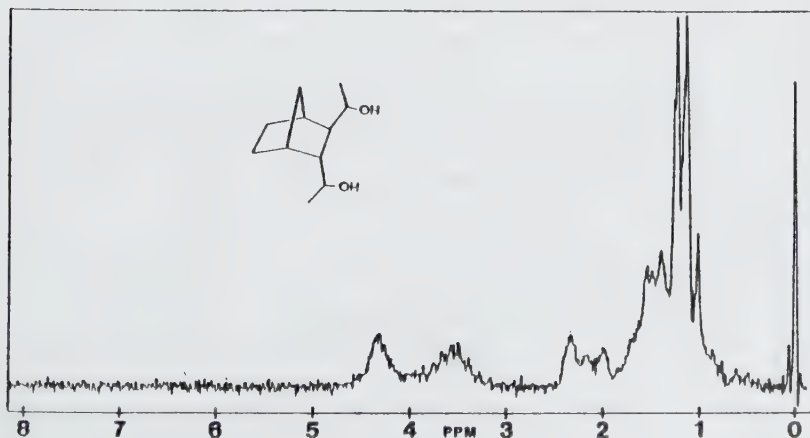


Abb. 59: 60 MHz-NMR-Spektrum von 86 (CCl_4 , TMS)

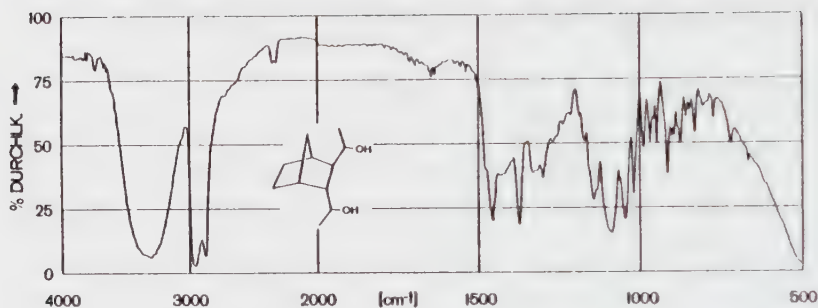


Abb. 60: IR-Spektrum von 86 (Film)

12.16.5. Reaktion des Diols 86 mit Methansulfonsäurechlorid

14g trans-2,3-Bis-(1-hydroxyethyl)-bicyclo[2.2.1]-heptan (86) wurden in 200ml absolutem Pyridin gelöst und unter Rühren bei -10°C zu einer Lösung von 30g Methansulfonsäurechlorid in 150ml Pyridin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 3 Stunden nachgerührt, dann auf 500ml Eiswasser gegossen und 5mal mit je 200ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroform-Phasen wurden mit 250ml 5%iger Salzsäure gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb das Dimesylat 87 als hochviskoses, gelbliches Öl zurück.

Ausbeute: 24,1g trans-2,3-Bis-(1-mesyloethyl)-bicyclo[2.2.1]-heptan (87) (93% der Theorie)

NMR-Spektrum: Abb. 61

IR-Spektrum: Abb. 62

Massenspektrum: m/e (%): 148 (60), 121 (67), 119 (100),
117 (85), 93 (45), 79 (34), 43 (33)

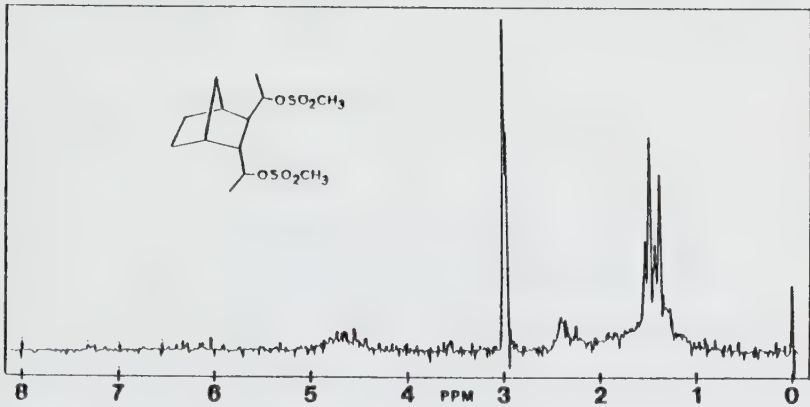


Abb. 61: 60 MHz-NMR-Spektrum von 87 (CCl_4 , TMS)

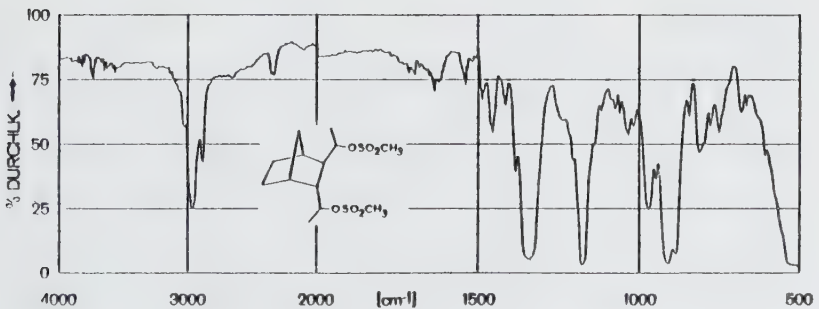


Abb. 62: IR-Spektrum von 87 (Film)

12.16.6. Darstellung von trans-2,3-Divinyl-bicyclo[2.2.1]-
heptan (88)

24g des Dimesylates 87 wurden in 75ml DMSO gelöst und zu 25g Kalium-tert.-butylat in 125ml DMSO unter gutem Rühren so zuge-
getropft, daß die Temperatur nicht über 40°C anstieg. Nach dem
Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 1l Eis/gesättigte Koch-
salzlösung gegeben und 5mal mit 200ml Pentan extrahiert. Die
vereinigten Pentanphasen wurden mit Wasser neutral gewaschen
und über Natriumsulfat getrocknet. Das Pentan wurde dann bei
Normaldruck abdestilliert, zuletzt bei 20°C/15 Torr kurz ab-
gezogen. Es blieben 8,8g einer cognacfarbenen Flüssigkeit zu-
rück, die zu etwa 90% aus der Divinylverbindung 88 bestand.
Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde ein kleiner Teil
des Olefins gaschromatographisch abgetrennt.

GC-Bedingungen: Apiezon L 10%, 2m, 120°C

88: $t_R = 18 \text{ min}$

NMR-Spektrum: Abb. 27

IR-Spektrum: Abb. 63

Massenspektrum: m/e (%): 148 (M^+ , 5), 133 (17), 120 (31),
119 (33), 107 (43), 106 (66), 91 (58),
80 (66), 79 (100), 67 (74), 36 (65)

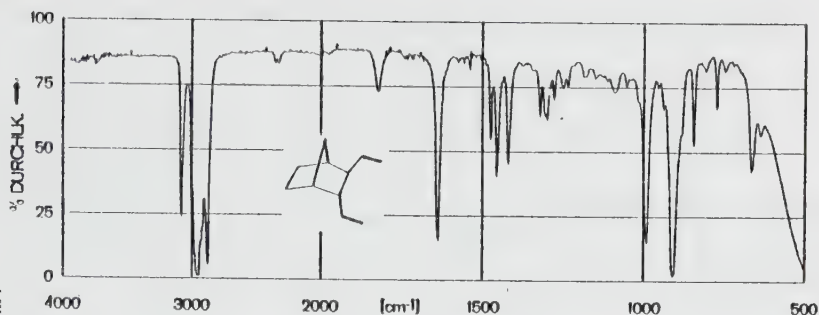


Abb. 63: IR-Spektrum von 88 (Film, 0,025mm)

12.16.7. Basische Isomerisierung von trans-2,3-Divinyl-
bicyclo[2.2.1]-heptan (88)

7,5g der Divinylverbindung 88 und 20g Kalium-tert.-butylat wurden unter gutem Rühren in 200ml DMSO 4 Stunden lang unter einer Argonatmosphäre auf 60°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf 1l Eis/gesättigte Kochsalzlösung gegeben und 5mal mit je 200ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 7g einer schwach gelben Flüssigkeit zurück; die die Isomeren E,E- (81) und Z,E-2,3-Diethylidenbicyclo[2.2.1]-heptan (82) im Verhältnis 5 : 1 enthielt. Die Abtrennung der Produkte erfolgte gaschromatographisch.

GC-Bedingungen: Cyanethylformamid 10%, 4m, 111°C

Retentionszeiten: 88: $t_R = 8 \text{ min}$

82: $t_R = 10 \text{ min}$

81: $t_R = 12 \text{ min}$

E,E-2,3-Diethyliden-bicyclo[2.2.1]-heptan (81)

NMR-Spektrum: Abb. 28

IR-Spektrum: Abb. 64

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$, $\epsilon = 13500 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ (n-Hexan)

Massenspektrum: m/e (%): 148 (M^+ , 58), 133 (16), 120 (59),
119 (51), 105 (100), 91 (43), 79 (22),
77 (19), 41 (30)

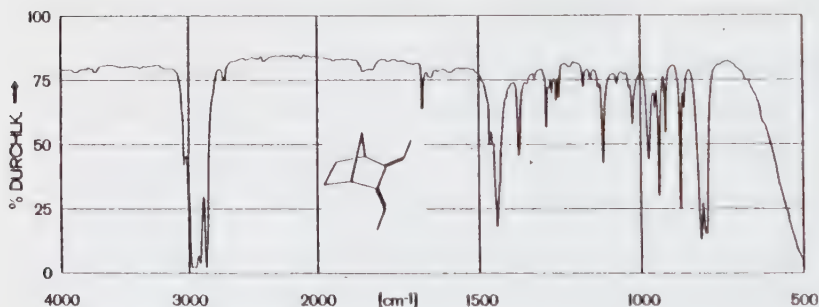


Abb. 64: IR-Spektrum von 81 (Film, 0,025mm)

Z,E-2,3-Diethyliden-bicyclo[2.2.1]-heptan (82)

NMR-Spektrum: Abb. 29

IR-Spektrum: Abb. 65

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 245\text{nm}$, $\epsilon = 148001/\text{mol} \cdot \text{cm}$ (n-Hexan)

Massenspektrum: m/e (%): 148 (M^+ , 52), 133 (17), 120 (51),
119 (49), 105 (100), 91 (53), 79 (23),
77 (21), 41 (35)

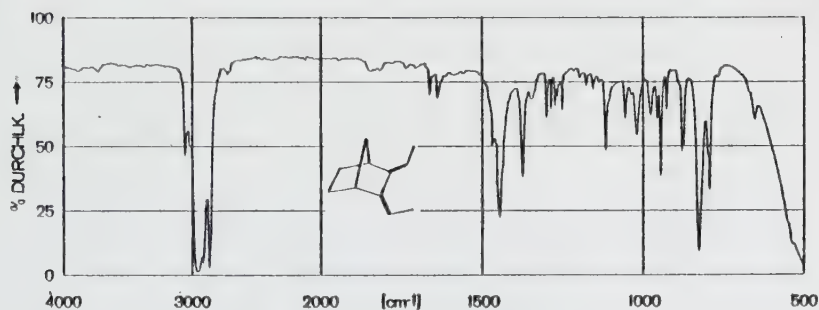


Abb. 65: IR-Spektrum von 82 (Film, 0,025mm)

12.16.8. Photochemischer Ringschluß von E,E- (81) und
Z,E-2,3-Diethyliden-bicyclo[2.2.1]-heptan (82)

4g des rohen 2,3-Diethyliden-bicyclo[2.2.1]-heptan-Isomerengemisches (ca. 80% 81, 20% 82) wurden in 1l Pentan gelöst und unter Argon in einer Belichtungsapparatur aus Quarzglas mit Hilfe einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe des Typs 100W der

Fa. Gräntzel bestrahlt. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen -5°C und 0°C gehalten. Der Verlauf der Photolyse wurde gaschromatographisch verfolgt (Tabelle 49).

GC-Bedingungen: Cyanethylformamid, 5%, 2m, 40°C

Retentionszeiten: $\underline{\underline{80}}$: $t_R = 3,3 \text{ min}$
 $\underline{\underline{79}}$: $t_R = 5,8 \text{ min}$
 $\underline{\underline{89}}$: $t_R = 6,7 \text{ min}$
 $\underline{\underline{82}}$: $t_R = 10,0 \text{ min}$
 $\underline{\underline{81}}$: $t_R = 13,2 \text{ min}$

Tabelle 49: Verlauf der Photolyse von $\underline{\underline{81}}$ und $\underline{\underline{82}}$

t [Std.]	$\underline{\underline{81}}$ [%]	$\underline{\underline{82}}$ [%]	$\underline{\underline{79}}$ [%]	$\underline{\underline{80}}$ [%]	$\underline{\underline{89}}$ [%]
0	82,9	17,1	-	-	-
1,5	37,9	49,1	2,8	3,5	6,7
3	30,5	47,2	4,7	6,5	11,1
18,5	9,9	23,4	13,1	21,4	32,2
25	8,4	20,8	13,2	23,3	34,3
45	6,9	18,1	13,9	26,8	34,3

Nach 45 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel bei 0°C am Rotationsverdampfer schonend abgezogen. Aus dem Rückstand wurden die flüchtigen Bestandteile bei Temperaturen bis zu 35°C im Ölpumpenvakuum unkondensiert.

Ausbeute: 3,5g Rohprodukt

Die Produkte $\underline{\underline{79}}$, $\underline{\underline{80}}$ und $\underline{\underline{89}}$ konnten durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden.

GC-Bedingungen: DC 200 1%, 2m, 60°C

Retentionszeiten: 80: 4,8 min

89: 6,2 min

79: 7,1 min

Einspritzmenge: max. 10µl

Bei $t_R = 5,1$ min ließ sich zu etwa 1% ein viertes Produkt nachweisen, das sich thermisch zum Z,E-Dien 82 umlagert. Eine präparative Abtrennung war nicht möglich.

cis-3,4-Dimethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (79)

NMR-Spektrum: Abb. 30

IR-Spektrum: Abb. 66

Massenspektrum: m/e (%): 148 (M⁺, 24), 133 (13), 120 (37),
119 (43), 105 (100), 91 (61), 79 (28),
77 (24), 41 (31), 39 (25)

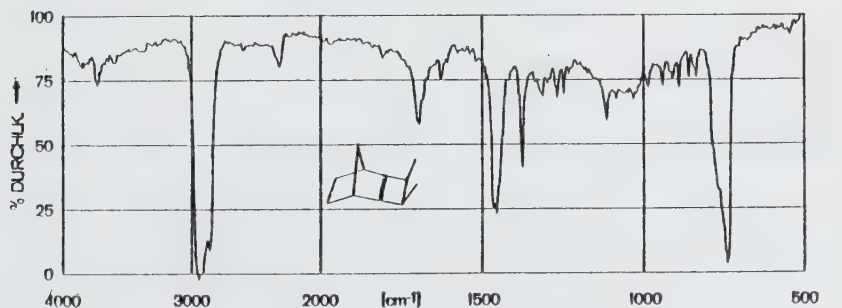


Abb. 66: IR-Spektrum von 79 (CCl₄, 0,1mm)

trans-3,4-Dimethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (80)

NMR-Spektrum: Abb. 31

IR-Spektrum: Abb. 67

Massenspektrum: m/e (%): 148 (M⁺, 42), 120 (58), 119 (45),
105 (100), 91 (49), 79 (21), 77 (25),
41 (24), 39 (19)

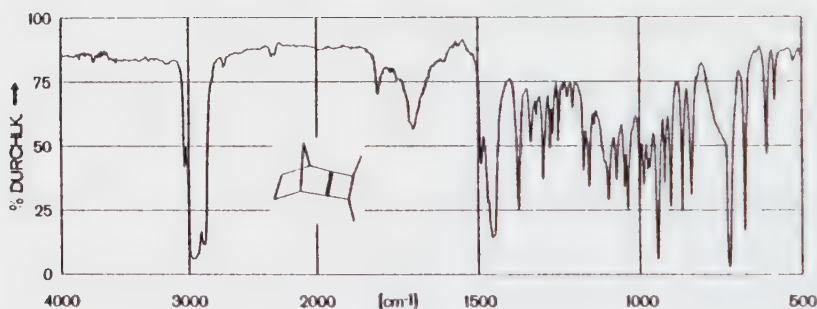


Abb. 67: IR-Spektrum von 80 (CCl₄, 0,1mm)

2-Ethyl-3-vinyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en (89)

NMR-Spektrum: Abb. 32

IR-Spektrum: Abb. 68

Massenspektrum: m/e (%): 148 (M⁺, 23), 133 (5), 120 (42),
119 (21), 105 (100), 91 (32), 79 (20),
77 (16)

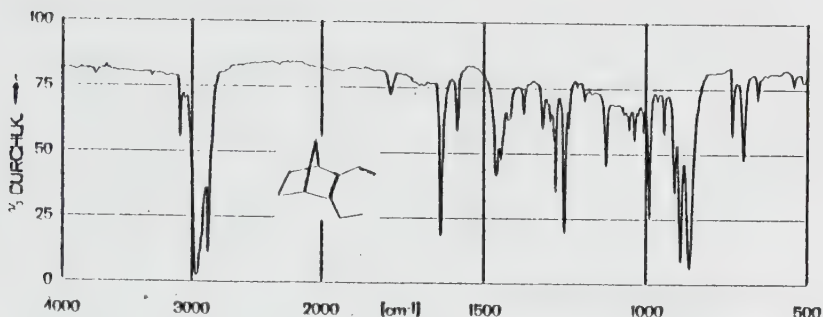


Abb. 68: IR-Spektrum von 89 (CCl_4 , 0,1mm)

12.17. Gasphasenthermolyse von cis- (79) und trans-3,4-Dimethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]-non-2(5)-en (80)

Die Cyclobutene 79 und 80 wurden in der von SCHMIDT¹⁸⁾ beschriebenen Apparatur thermolysiert. Durch zweimalige gaschromatographische Reinigung konnten die Olefine zuvor in einer Isomerenreinheit von >99,98% gewonnen werden.

Vorabtrennung: TCEP-Glassäule, 20%, 2m, 65°C

80: $t_R = 9$ min, 79: $t_R = 17$ min

Feinabtrennung: DC 200 1%, 2m, 60°C

80: $t_R = 4,8$ min 79: $t_R = 7,1$ min

Jeweils 100 μ l einer etwa 1%igen Lösung von 79 bzw. 80 in Pentan wurden zur Thermolyse in den Ofen injiziert. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 93°C und 150°C. Nach Reaktionszeiten zwischen 25 und 100 Minuten wurden die Produkte auskondensiert und gaschromatographisch analysiert.

GC-Bedingungen:

a) TCEP 10%, 3m, 55°C

Retentionszeiten: 79: 10,8 min, 80: 5,8 min,
81: 28,5 min, 82: 22,8 min

b) DC 200 1%, 3m, 70°C

Retentionszeiten: 79: 12,4 min, 80: 8,1 min,
81: 20,1 min, 82: 18,5 min

c) Bis-cyanethylformamid 5%, 3m, 40°C

Retentionszeiten: 79: 5,8 min, 80: 3,3 min,
81: 13,2 min, 82: 10,0 min

Die Ergebnisse der einzelnen Thermolysen sind in Tabelle 17 (S. 119) und Tabelle 18 (S. 120) dargestellt.

13. Literaturverzeichnis

- 1) G. A. Segal, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7892 (1974)
- 2) W. von E. Doering und C. A. Guyton, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3229 (1978)
- 3) J. S. Chickos, J. Org. Chem. 44, 780 (1979)
- 4) a) W. R. Roth, Chimia 20, 229 (1966)
b) J. König, Dissertation Köln 1967
- 5) G. Wilke und P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963)
- 6) J. Dale und C. Moussebois, J. Chem. Soc. (C) 1966, 264
- 7) P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 604 (1966)
- 8) P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964)
- 9) M. Biermann, Diplomarbeit Bochum 1974
- 10) W. R. Roth und J. König, persönliche Mitteilung
- 11) P. E. Eaton, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2344 (1962)
- 12) diese Arbeit
- 13) D. H. Williams und J. Fleming: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme-Verlag 1971
- 14) R. G. Salomon, K. Folting, W. E. Streib und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1145 (1974)
- 15) F. Bohlmann und R. Zeisberg, Org. Magn. Res. 1975, 7 (9), 426

- 16) Levi, Nelson: "Carbon-13 NMR for Organic Chemists", Wiley-Interscience, 1972
- 17) J. W. Powell und C. M. Whiting, Tetrahedron 12, 168 (1961)
- 18) Th. Schmidt, Dissertation Bochum 1972
- 19) Übersicht bei: H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 876 (1977)
- 20) P. Hörstermann, Diplomarbeit Bochum 1975
- 21) J. C. Stickler und W. H. Pirkle, J. Org. Chem. 31, 3444 (1966)
- 22) R. K. Russell, Dissertation Ohio State University 1975
- 23) a) P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, T. Whitesides und E. E. v. Tamelen, Tetr. Letters 1968, 5117
b) H. Plieninger und W. Lehnert, Chem. Ber. 100, 2427 (1967)
- 24) a) E. J. Corey et al., J. Amer. Chem. Soc. 82, 2645 (1960)
b) P. S. Skell und P. H. Reichenbacher, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2309 (1968)
c) J. T. Keating und P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 91, 695 (1969)
- 25) J. D. Roberts und C. W. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3925 (1949)
- 26) C. A. Grob et al., Angew. Chem. 70, 343 (1958)
- 27) a) E. Grovenstein, Jr., D. V. Rao und J. W. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1705 (1961)
b) E. E. v. Tamelen und S. H. Pappas, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3297 (1963)

- 28) W. Kirmse und K. H. Pook, Angew. Chem. 78, 603 (1966)
- 29) M. Jones, Jr. und W. Ando, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2200 (1968)
- 30) M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. 101, 1263 (1968)
- 31) M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. 102, 3877 (1969)
- 32) J. J. Bloomfield und J. S. McConaghy, Jr., Tetr. Letters 1969, 3717, 3723
- 33) a) R. Criegee und H. Furrer, Chem. Ber. 97, 2949 (1964)
b) R. Criegee, H. Hofmeister und G. Bolz, Chem. Ber. 98, 2327 (1965)
c) W. Adam, Chem. Ber. 97, 1811 (1964)
d) J. Rigaudy und P. Courtot, Tetr. Letters 1961, 95
e) P. R. Storey und S. R. Fahrenholtz, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1623 (1965)
f) M. R. Willcott und E. Goerland, Tetr. Letters 1966, 6341
g) G. R. Branton et al., Transactions Faraday Soc. 62, 659 (1966)
- 34) a) W. R. Roth, Tetr. Letters 1964, 1009
b) W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. 688, 28 (1965)
c) V. A. Mironov et al., Tetr. Letters 1969, 499
d) A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. v. Meurs, Rec. Trav. Chim. 82, 717 (1963)
e) K. W. Egger, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3688 (1967)
- 35) a) W. R. Roth und M. Martin, Tetr. Letters 1967, 3865
b) P. Lahr, Dissertation Bochum 1972
c) Lit. 45)
d) K. Tori, K. Aono, Y. Hata, R. Muneyuki, T. Tsuji und H. Tanida, Tetr. Letters 1966, 9
e) K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. 97, 2798 (1964)

- 36) J. P. Snyder, V. T. Bandurco, F. Darack und H. Olsen,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 5158 (1974)
- 37) A. T. Blomquist und J. Kwiatek, J. Amer. Chem. Soc. 73,
2098 (1951)
- 38) C. S. Marvel und J. K. Stille, J. Amer. Chem. Soc. 80,
1740 (1958)
- 39) R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering,
W. R. Roth und G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. 95,
8605 (1973)
- 40) a) H. R. Gerberich und W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc. 83,
3935, 4884 (1961)
b) H. M. Frey, Adv. Phys. Org. Chem. 4, 147 (1966)
c) H. M. Frey und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969)
d) P. D. Bartlett und N. A. Porter, J. Amer. Chem. Soc. 90,
5317 (1968)
e) K. R. Kopecky, Can. J. Chem. 47, 4041 (1969)
- 41) L. M. Stephenson und J. I. Brauman, J. Amer. Chem. Soc. 93,
1988 (1971)
- 42) K. K. Shen und R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 99,
1655 (1977)
- 43) S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3688 (1969)
- 44) P. B. Dervan und T. Uyehara, J. Amer. Chem. Soc. 98,
1262 (1976)
- 45) W. R. Roth und M. Martin, Liebigs Ann. Chem. 702, 1 (1967)
- 46) W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker und K. Jellich,
Chem. Ber. 112 (1979), im Druck

- 47) a) W. R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973)
b) W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973)
- 48) a) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965)
b) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969)
- 49) G. R. Branton, H. M. Frey, D. C. Montague und J. D. R. Stevens, Transactions Faraday Soc. 62, 659 (1966)
- 50) A. T. Cocks und H. M. Frey, J. Chem. Soc. 1970, 952
- 51) W. Cooper und W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4220 (1958)
- 52) a) G. L. Squires: "Meßergebnisse und ihre Auswertung", De Gruyter, Berlin 1971
b) R. J. Cvětanovic und D. L. Singleton, Int. J. Chem. Kin. 9, 481 (1977)
- 53) O. Ermer, persönliche Mitteilung
- 54) H.-W. Lennartz, persönliche Mitteilung
- 55) diese Arbeit, Teil I
- 56) a) L. Birkofer und C. D. Barnikel, Chem. Ber. 91, 1996 (1958)
b) L. Birkofer, S. M. Kim und H. D. Engels, Chem. Ber. 95, 1495 (1962)
- 57) a) G. Wittig und D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957)
b) Übersicht bei: A. Maercker, Org. Reactions 14, 270
- 58) D. H. Aue und R. N. Reynolds, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2027 (1973)

- 59) a) J. J. Gajewski und C. N. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5900 (1969)
b) J. J. Gajewski und W. A. Black, Tetr. Letters 1970, 899
c) R. E. K. Winter, Tetr. Letters 1965, 1207
d) R. Criegee et al., Chem. Ber. 98, 2339 (1965)
e) B. Hilterhaus, Dissertation Bochum 1976
- 60) H. Günther: "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag 1973
- 61) W. R. Roth und R. Breuckmann, in Vorbereitung
- 62) H. M. Frey, Transactions Faraday Soc. 59, 1619 (1963)
- 63) G. R. Branton et al., Transactions Faraday Soc. 62, 1546 (1966)
- 64) H. H. Freedman et al., J. Amer. Chem. Soc. 87, 3019 (1965)
- 65) M. Biermann, Dissertation Bochum 1977
- 66) W. R. Roth, R. Breuckmann und K. Körner, in Vorbereitung
- 67) M. A. P. Bowe, R. G. J. Miller, J. B. Rose und D. G. M. Wood, J. Chem. Soc. 1960, 1541
- 58) J. Levisalles, Bull. Soc. Chim. France 1957, 997
- 69) P. Heimbach und R. Schimpf, Angew. Chem. 81, 186 (1969)
- 70) S. W. Benson: "Thermochemical Kinetics", Wiley-Interscience, 1968
- 71) J. I. Brauman und W. C. Archie, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 94, 4262 (1972)
- 72) a) P. Lahr, Dissertation Bochum 1971
b) H.-D. Exner, Dissertation Bochum 1978

Lebenslauf

- 1950 4. Juli, geboren als Sohn des Chemotechnikers Hubert-Friedrich Hörstermann und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Reitemeyer in Essen
- 1957 - 1961 Besuch der Grundschule in Essen-Heisingen
- 1961 - 1969 Besuch des Helmholtz-Gymnasiums in Essen-Rüttenscheid
- 1969 6. Juni, Reifeprüfung
- 1969 - 1971 Chemielaborantenlehre in der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NW in Essen
- 1971 24. Juni, Chemielaborantenprüfung
- 1971 Wintersemester, Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum mit der Fachrichtung Chemie
- 1973 Wintersemester, Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- 1975 Sommersemester, Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- 1975 - 1979 Durchführung der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. R. Roth

